Über

die Carbonate der drei Dioxybenzole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eugen Lindenberg

aus Cabo-Frio im Staate Rio de Janeiro (Brasilien).

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1898.

Über

die Carbonate der drei Dioxybenzole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eugen Lindenberg

aus Cabo-Frio im Staate Rio de Janeiro (Brasilien).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

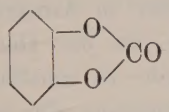
1898.

Meiner Mutter in Dankbarkeit
gewidmet.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. A. Einhorn, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

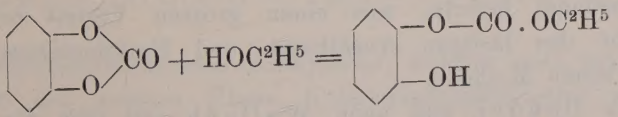
Theoretischer Teil.

In seiner Arbeit über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Phenole beschreibt Bender unter anderm das Brenzcatechincarbonat



und empfiehlt dasselbe aus Alkohol umzukristallisieren.[1])

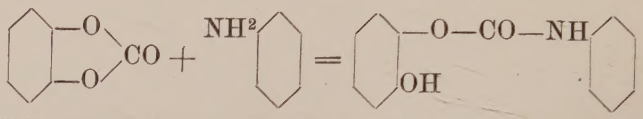
Als Einhorn gelegentlich mit diesem Carbonat arbeitete, bemerkte er, dass beim Umkristallisieren zwar der grösste Teil der Substanz in den von Bender beschriebenen langen farblosen Nadeln auskristallisierte, dass aber ein geringer Teil in der Mutterlauge gelöst blieb. Nach dem Verdunsten derselben erhielt er einen fast farblosen Sirup, der erst nach wochenlangem Stehen kristallinisch erstarrte und sich bei näherer Untersuchung nicht als Brenzcatechincarbonat, sondern als Brenzcatechinkohlensäureäthylester erwies. Der Alkohol hatte hier also eine eigentümliche Aufspaltung des Seitenkettenringes unter Bildung einer phenolischen Hydroxyl- und einer Carbäthoxylgruppe bewirkt im Sinne folgender Gleichung:



Nachdem auf diese Weise die geringe Stabilität des Brenzkatechincarbonats zum erstenmale in die Erscheinung getreten war, lag es nahe zu prüfen, ob auch andere Substanzen, z. B. primäre und sekundäre Basen eine ähnliche Aufspaltung der Verbindung be-

1) Ber. 13, 697.

wirkten, was in der That der Fall ist. So erwies sich z. B. das Einwirkungsprodukt von Anilin auf Brenzcatechincarbonat als Brenzcatechinkohlensäureanilid.



Auf Veranlassung von Einhorn habe ich diese eigentümliche Reaktion in der vorliegenden Arbeit näher erforscht.

Mein Ausgangsmaterial, das Brenzcatechincarbonat, wurde anfangs nach der Bender'schen Methode dargestellt, in der Weise, dass ich Chlorkohlensäureäthylester auf ein Gemisch von Brenzcatechin und Kali einwirken liess und das nach dem Ausäthern als Öl erhaltene Rohprodukt destillierte. Die Abänderung dieses Verfahrens durch Wallach[1]), der anstatt des Gemenges von Kali und Brenzcatechin fertiges Brenzcatechinnatrium in Anwendung brachte, wurde nicht näher in Betracht gezogen, da die Darstellung von Brenzcatechinnatrium in grösseren Mengen zu umständlich erschien, insbesondere wegen dessen leichter Zersetzung durch die Feuchtigkeit und den Sauerstoff der Luft.[2])

Die Bender'sche Methode lieferte nur schlechte Ausbeuten. Ich suchte diese zu verbessern, indem ich statt Kali schwächere Basen, wie gebrannten Kalk und Magnesiumoxyd in Anwendung brachte. Namentlich ersteres erwies sich als vorteilhaft, da es sich innig mit dem Brenzcatechin vermengen lässt ohne damit zusammenzuballen, wie es bei der Anwendung von Kali regelmässig geschieht. Es befriedigte jedoch die Ausbeute an Brenzcatechincarbonat, die so gewonnen wurde, den Anforderungen doch noch nicht, und deshalb wurden Versuche mit Phosgen angestellt, das in einer Toluollösung von bestimmtem Gehalt zur Anwendung gelangte und mit Brenzcatechinkali sofort in vorzüglicher Ausbeute kristallisiertes Brenzcatechincarbonat lieferte, was einen grossen Vorteil bedeutet in Anbetracht des lästigen Ausätherns und Fraktionierens bei der Bender'schen Methode.

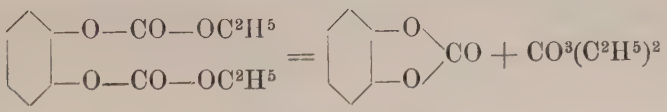
Nach Bender und nach Wallach soll sich die Reaktion zwischen Chlorkohlensäureäthylester und Brenzcatechinkali ohne Bildung eines Zwischenproduktes vollziehen:[3])

1) A. 226, 84.
2) A. ch. (6) 30, 66.
3) Ber. 13, 697. Ann. 226, 85.

$$C^6H^4(OK)^2 + 2\,ClCOOC^2H^5 = 2KCl + (C^2H^5)^2CO^3 + C^6H^4CO^3$$

Ich habe beim Arbeiten nach ihrer Vorschrift jedoch stets ein Zwischenprodukt erhalten. Selbst bei der Anwendung von Kali entsteht, wenn auch nur in kleinen Quantitäten, ein solches, welches man nach der Destillation von der in der Vorlage erstarrten Kristallmasse absaugen kann.

Bei der Anwendung von Kalk hingegen erhält man zum grössten Teil neben wenig Brenzcatechincarbonat, das schon bei 225—230° siedet, ein erst zwischen 260—280° destillierendes schweres Öl, welches in der Vorlage nicht erstarrt und schon bei längerem Kochen unter Rückfluss in Brenzcatechincarbonat und Kohlensäurediäthylester zerfällt. Demnach stellt das Hauptprodukt der Reaktion, das hochsiedende Öl, zweifellos den Brenzcatechindikohlensäurediäthylester dar, der sich beim Kochen in Kohlensäurediäthylester und Brenzcatechincarbonat im Sinne folgender Gleichung spaltet:



Da sich das hochsiedende Öl schon beim Destillieren teilweise zersetzt, konnte nicht daran gedacht werden, ein analysenreines Präparat zu erhalten. Die aus dem Öl erhaltene Menge Brenzcatechincarbonat — 2 Gewichtsteile geben 1 Gewichtsteil Carbonat, während die Theorie 1,07 Teile fordert — lässt ebenfalls darauf schliessen, dass in der That der Brenzcatechindikohlendiäthylester vorliegt. Die Reaktion zwischen Brenzcatechinkali und Chlorkohlensäureäthylester vollzieht sich demnach in zwei Phasen. In der ersten bildet sich gemäss folgender Gleichung:

$$C^6H^4(OK)^2 + 2\,ClCOOC^2H^5 = 2KCl + C^6H^4(OCOOC^2H^5)^2$$

der Brenzcatechindikohlensäurediäthylester, welcher trotz der starken Kühlung in der zweiten Phase Kohlensäurediäthylester abspaltet und in das Brenzcatechincarbonat übergeht. Dieser letztere Vorgang verläuft unter Anwendung von Kali glatter als beim Arbeiten mit Kalk.

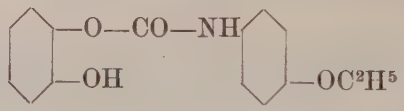
Der Brenzcatechindikohlensäurediäthylester konnte auch auf anderem Wege dargestellt werden, nämlich durch Versetzen einer Lösung von Brenzcatechin in Pyridin mit Chlorkohlensäureäther.

Bei der Einwirkung von einwertigen Alkoholen auf das Brenzcatechincarbonat lieferten Äthyl- und Amylalkohol gut kristallisierende Verbindungen, während das Produkt aus Methylalkohol einen nicht kristallisationsfähigen Sirup ergab. Der mit Äthylalkohol entstandene Körper, der Brenzcatechinmonokohlensäureäthylester, konnte analog dem Brenzcatechindikohlensäurediäthylester durch Einwirkung eines Moleküles Chlorkohlensäureäther auf die Lösung des Brenzcatechins in Pyridin erhalten werden.

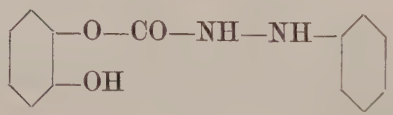
Während die einwertigen Alkohole so leicht auf Brenzcatechincarbonat einwirken, gelang es nicht, weder mehrwertige Alkohole, wie Glykol und Glycerin, noch Phenole und hydrierte Phenole, wie Carbolsäure und Menthol, mit dem Carbonat in Reaktion zu bringen.

Im Gegensatz hierzu steht die ausserordentlich grosse Reaktionsfähigkeit des Carbonats zu primären und sekundären Basen, während es sich wieder tertiären Basen gegenüber indifferent verhält.

Von aromatischen Basen wurden ausser Anilin noch p-Phenetidin und Phenylhydrazin in den Kreis der Untersuchung gezogen und daraus das Brenzcatechinkohlensäure-p-phenitidid

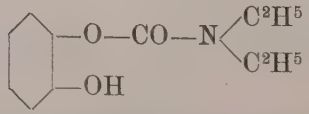


und das Brenzcatechinkohlensäurephenylhydrazid



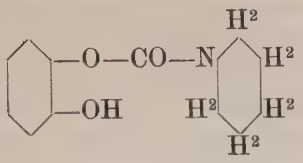
erhalten.

Aus anderen Reihen wurde mit Diäthylamin, Piperidin und Äthylendiamin Versuche angestellt, woran sich die Resultate anreihen, welche sich bei der Einwirkung von Hydrazin auf Brenzcatechincarbonat ergeben haben. Das Reaktionsprodukt von Diäthylamin auf das Carbonat erwies sich als Brenzcatechinkohlensäurediäthylamid



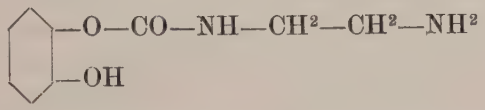
Es ist durch ganz hervorragende Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet, die der des Guanidincarbonats nicht nachsteht.

Mit Piperidin entsteht das Brenzcatechinkohlensäurepiperidid,

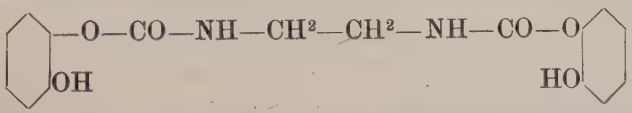


welches sich so beständig erwies, dass es teilweise unzersetzt destilliert werden konnte.

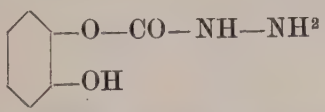
Man hätte erwarten sollen, bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf das Carbonat zwei Reaktionsprodukten zu begegnen. Das ist jedoch nicht der Fall. Wie man auch die Reaktionsbedingungen wählen mag, entsteht niemals das Monobrenzcatechinkohlensäureäthylendiamid



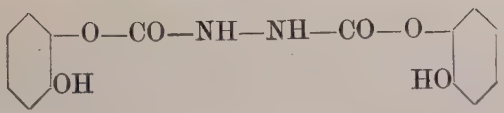
sondern stets das Dibrenzcatechindikohlensäureäthylendiamid.



Anders liegen die Verhältnisse beim Hydrazin, insofern als dasselbe sowohl das Monobrenzcatechinkohlensäurehydrazid



als auch das Dibrenzcatechinkohlensäurehydrazid



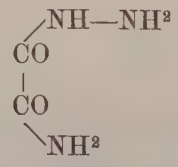
liefert, von welchen besonders das erstere einiges Interesse verdient, weil es sich ausgezeichnet zur Charakterisierung der Aldehyde eignet, mit denen es meist schön kristallisierende, schwer lösliche Kondensationsprodukte bildet, was jedoch mit Ketonen nicht der Fall ist.

Zur Abscheidung und Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen werden neben den Natriumbisulfitverbindungen und den Oximen mit Vorliebe bekanntlich die Phenylhydrazone benutzt, welche

E. Fischer[1]) zuerst mit Phenylhydrazin dargestellt hat. So geeignet diese Substanzen auch in vielen Fällen zur Abscheidung der Aldehyde und Ketone sind, so haben sich in der letzten Zeit doch die Fälle gehäuft, in welchen die Phenylhydrazone aus Mangel an Kristallisationsfähigkeit den Dienst versagten. In diesen Fällen hat sich häufig das Phenylhydrazin mit gutem Erfolg durch die acylsubstituierten Hydrazine, wie das von Baeyer[2]) auf Vorschlag Thieles zum erstenmale bei der Abscheidung von Terpenonen angewandte Semicarbazid und das von Curtius[3]) empfohlene Benzhydrazid und Nitrobenzhydrazid, ersetzen lassen.

Während das Semicarbazid meistens gleichmässig gut, sowohl mit Aldehyden wie mit Ketonen reagiert, ist im allgemeinen bei den anderen Hydraziden zu Tage getreten, dass sie mit Aldehyden bedeutend leichter Kondensationsprodukte bilden, als mit Ketonen, so dass man aus der mehr oder minder leicht verlaufenden Reaktion schon einen Schluss auf die Konstitution des zu untersuchenden Körpers ziehen kann, wie das z. B. B. Curtius[4]) und Reinke jüngst gethan haben, indem sie die mit Wasserdampf flüchtige in den grünen Pflanzenteilen von Laubbäumen enthaltene reduzierende Substanz als einen Aldehyd ansahen, weil dieselbe mit m-Nitrobenzhydrazid schon beim Stehenlassen während eines Tages unter Bildung eines schön kristallisierenden Kondensationsproduktes reagierte.

In der letzten Zeit hat sich diesen Reagentien das von Kerp und Unger[5]) aus Hydrazin und Oxamäthan erhaltene Semioxamazid

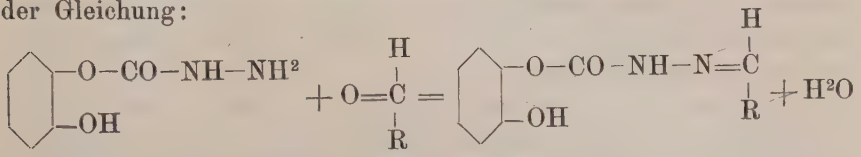


angereiht. Dasselbe reagiert mit Aldehyden unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Leichtigkeit wie das Semicarbazid, während auch hier die Ketone im allgemeinen schwieriger und unter wechselnden Bedingungen damit in Reaktion treten. Meistens müssen

1) Ber. 17, 572.
2) Ber. 27, 1918.
3) J. pr. Chem. 51, 165.
4) C. B. 1897 (2) 364.
5) Ber. 30, 585.

sie erst mit dem Reagens erhitzt werden und auch dann tritt die Reaktion manchmal gar nicht ein. So konnten z. B. weder mit Aceton, noch mit Benzil, noch mit Diphenylenketon Semioxamazone erhalten werden.

Das von mir dargestellte und oben erwähnte Brenzcatechinkohlensäurehydrazid liefert mit Aldehyden ganz glatt Hydrazone nach der Gleichung:



Es wurden z. B. mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Anisaldehyd so schön kristallisierende Verbindungen erhalten, während mit Acetaldehyd nur ein sirupöses Reaktionsprodukt resultierte, welches erst unter Wasser fest wurde.

Im Gegensatz zu der leichten Kondensationsfähigkeit des Brenzcatechinkohlensäurehydrazids mit Aldehyden steht nach meinen Beobachtungen das Unvermögen der Substanz mit Ketonen in Reaktion zu treten. Weder beim Einhalten der bei den Aldehyden beschriebenen Reaktionsbedingungen, noch beim direkten Erhitzen ohne Lösungsmittel, konnten mit Aceton, Acetophenon, Pulegon, Diketohexamethylen und Acetessigester Kondensationsprodukte erhalten werden. Meistens kristallisierte das Hydrazid unverändert wieder aus, während in einigen Fällen nicht kristallisierende Sirupe erhalten wurden, die auch unter Wasser nicht erstarrten.

Sollte sich dieses verschiedene Verhalten der Aldehyde und Ketone gegenüber dem Brenzcatechinkohlensäurehydrazid auch in der Folge bestätigen, so dürfte dasselbe dazu berufen sein, in zweifelhaften Fällen zu entscheiden, ob ein Aldehyd oder ein Keton vorliegt.

Das Hydrazid liefert mit Salzsäure übrigens ein wasserlösliches Salz, welches sich mit Natriumacetat nach Art des salzsauren Semicarbazids zu den beschriebenen Reaktionen oft besser eignen dürfte als die freie Verbindung.

Curtius erhielt aus Benzhydrazid durch Erhitzen über den Schmelzpunkt das Dibenzhydrazid, indem 2 Moleküle des Körpers unter Austritt eines Moleküls Hydrazin sich vereinigten:

$$2\,C^6H^5CONH{-}NH^2 = C^6H^5CONH{-}NH\,.\,COC^6H^5 + N^2H^4.$$

Eine analoge Reaktion tritt beim Brenzcatechinkohlensäurehydrazid nicht ein. Beim Erhitzen dieser Substanz entsteht zum

grössten Teil Brenzcatechin und ein hochschmelzender Körper unbekannter Zusammensetzung, der vom Dibrenzcatechinkohlensäurehydrazid sich in jeder Hinsicht unterscheidet.

Das Brenzcatechincarbonat ist nach dem vorstehend beschriebenen Verhalten nicht nur dazu geeignet, um einwertige Alkohole in Form der Ester nachzuweisen, sondern auch zur Charakterisierung von primären und sekundären Basen befähigt, da die betreffenden Kondensationsprodukte meistens durch besonders gute Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind.

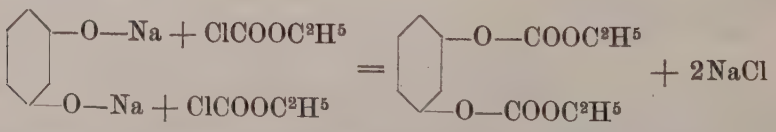
Vielleicht dürfte sich das Brenzcatechincarbonat auch bei der Trennung primärer und sekundärer von tertiären Basen bewähren.

Es lag auch nahe wegen der verwandtschaftlichen Beziehung zum Gujacol die physiologischen Eigenschaften der neuen Derivate des Brenzcatechins zu untersuchen, wobei sich herausstellte, dass ihnen die Eigenschaften des Brenzcatechins zukommen. Sie wirken antiseptisch, gärungs- und fäulniswidrig, lokal reizen bezw. ätzen sie stark.

Nachdem das Brenzcatechincarbonat sich ganz unerwarteter Weise als ein so ausgezeichnet reaktionsfähiger Körper erwiesen hatte, lag es nahe, auch das isomere Resorcin- und Hydrochinoncarbonat darzustellen und auch ihr Verhalten zu Alkoholen und Basen zu prüfen.

Zur Darstellung des Resorcincarbonates konnte die Bender'sche Methode nicht angewandt werden, weil dabei ein dickes Öl entsteht, das beim Sieden seinen ganzen Kohlensäuregehalt abgibt und Mono- und Diäthylresorcin liefert.[1])

Wallach[2]) erhielt den Resorcindikohlensäureäther durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Brenzcatechinnatrium nach der Gleichung:



als dickes Öl, welches beim Sieden unter Abgabe von Kohlensäure in Monoäthylresorcin überging.

Das Carbonat wollen Birnbaum und Lurie auf folgendem Wege dargestellt haben: Sie erhitzten nämlich Resorcin und Cyanursäure mit Chlorzink und erhielten dabei einen roten in Alkohol und

1) Ber. 13, 697.
2) A. 226, 85.

Eisessig leicht löslichen amorphen Körper, der mit Alkali eine prachtvoll fluorescierende Flüssigkeit lieferte und bei der Analyse auf Resorcincarbonat $C^7H^4O^3$ stimmende Werte ergab. Die Reaktion soll in der Weise stattgefunden haben, dass die Cyanursäure bei dem Prozess zunächst in Cyansäure zerfällt, und diese dann nach folgender Gleichung unter Bildung von Ammoniak und Carbonat auf das Resorcin einwirkt:

$$CNOH + C^6H^4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = C^6H^4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}CO + NH^3$$

Da sie kristallisierte Cyanursäure und nicht ganz wasserfreies Chlorzink anwandten, suchen sie die Reaktion übrigens auch noch auf die Weise zu erklären, dass das Wasser die Cyanursäure in Ammoniak und Kohlensäure zerlegen $C^3H^3N^3O^3 + 3H^2O = 3CO^2 + 3NH^3$ und das letztere in estatu nascendi auf das Resorcin unter Bildung von Carbonat einwirken soll:

$$C^6H^4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + CO^2 = C^6H^4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}CO + H^2O$$

Zur Identifizierung ihres Reaktionsproduktes versuchten sie dasselbe direkt aus Resorcin und Phosgen darzustellen und geben an, es auch glatt nach dem Zusammenbringen der beiden Substanzen aus dem Verdampfungsrückstande derselben erhalten zu haben. Das Resorcin soll sich nach ihren Angaben sofort beim Hinzufügen zu flüssigem Phosgen rot färben und eine Reaktion sich gemäss folgender Gleichung:

$$C^6H^4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}CO = C^6H^4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}CO + 2HCl$$

unter Abspaltung von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen.[1])

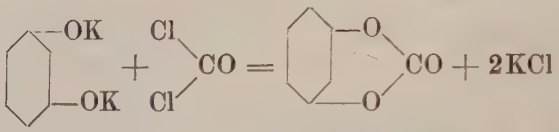
Im Gegensatz hierzu erhielt ich bei allen meinen Versuchen, die sich in dieser Richtung bewegten, auch nicht die geringste Spur eines Reaktionsproduktes, trotzdem Birnbaum und Lurie betonen, dass die Einwirkung sofort und glatt von statten geht.

Da, wie ich konstatiert habe, reines Phosgen und reines Resorcin überhaupt nicht, weder bei gewöhnlicher, noch bei Wasserbadtempe-

1) Ber. 14, 1753.

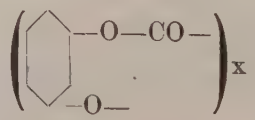
ratur, noch bei längerem Stehen miteinander reagieren, so muss der Körper, den Birnbaum und Lurie beschreiben, irgend einer Verunreinigung seine Entstehung verdanken und lässt sich über die Natur dieser Substanz zweifelhafter Herkunft ein Urteil überhaupt nicht fällen.

Man hätte vielleicht erwarten dürfen, dass ähnlich wie beim Brenzcatechincarbonat Phosgen auf Resorcinkali unter Bildung eines Carbonats einwirken würde, wie es folgende Gleichung veranschaulicht:

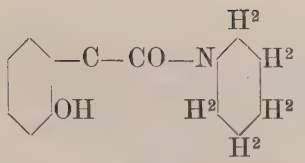


In der That erhält man bei diesem Versuch ein Reaktionsprodukt, welches sich aber als chlorhaltig erwies. Ändert man jedoch das Verfahren in der Weise ab, dass man Phosgengas in eine Pyridinlösung des Resorcins einleitet, so erhält man ein chlorfreies, weisses, bei 190° schmelzendes Reaktionsprodukt von der empirischen Formel $C^7H^4O^3$. Dieser Körper unterscheidet sich aber von dem von Birnbaum und Lurie erhaltenen ausser in der Farbe auch noch dadurch, dass er in Eisessig und Alkohol sehr schwer löslich ist, und dass er sich in Natronlauge ohne jede Fluorescenz auflöst.

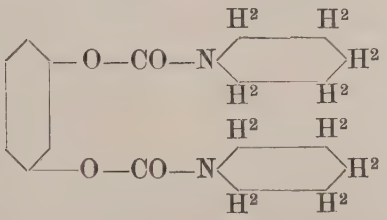
Da es an einem geeigneten Lösungsmittel fehlte, konnte leider das Molekulargewicht der neuen Substanz nicht bestimmt werden. Der grosse Unterschied, der schon im physikalischen Verhalten zwischen dem Brenzcatechincarbonat und der neuen Substanz besteht, lässt jedoch vermuten, dass sie kein einfaches Molekulargewicht besitzt. Das chemische Verhalten der Substanz macht die Annahme noch wahrscheinlicher, und ich erteile ihr daher die folgende Formel:



Zu dieser Auffassung führt hauptsächlich das Studium der Einwirkung von Piperidin auf die vorliegende Verbindung. Erwärmt man dieselbe nämlich mit der berechneten Menge Piperidin, so entstehen ausser Resorcin zwei neue Reaktionsprodukte, von welchen das eine in Alkali löslich, das andere darin unlöslich ist, so dass sie sich leicht trennen lassen. Die erste Verbindung stellt das Resorcinkohlensäurepiperidid dar



die andere das Resorcindikohlensäuredipiperidid



Die Entstehung dieser beiden Objekte ist überhaupt nur unter der Annahme, dass ein polymeres Resorcincarbonat vorliegt, verständlich.

Konform mit dieser Auffassung ist es auch gelungen, nach dem Ausfällen des Resorcinkohlensäurepiperidids aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure, im Filtrate reichliche Mengen von Resorcin nachzuweisen.

Die Beständigkeit des Resorcincarbonats gegen chemische Reagentien ist viel grösser als die des monomolekularen Brenzcatechincarbonats. Ausserdem bot die Bearbeitung der Reaktionsprodukte, welche sich bei der Einwirkung von Alkohol und Basen auf das Carbonat bilden, weil immer mehrere Reaktionsprodukte nebeneinander und teilweise nur in sehr geringen Mengen entstehen, grosse Schwierigkeiten, die sich in den meisten Fällen überhaupt nicht bewältigen liessen, so dass ich mich oft damit begnügen musste, zu konstatieren, dass überhaupt eine Reaktion eingetreten war.

Zum Beispiel wirkt Alkohol bei Siedetemperatur auf Resorcincarbonat nur wenig ein und lässt sich eine vollständige Umsetzung erst durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf 130° erreichen. Dabei entsteht ein Öl, welches unter Wasser nach einiger Zeit ein festes und ein öliges Produkt gibt, deren Trennung und Identifizierung jedoch nicht gelungen ist.

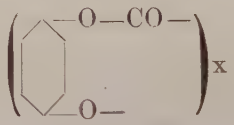
Beim Erhitzen mit Anilin im Wasserbade entsteht etwas Carbanilid, welches mit aller Sicherheit nachgewiesen wurde. Daneben bilden sich jedoch noch zwei andere Körper, von welchen der eine in Alkali löslich, der andere darin unlöslich ist und deren Reindarstellung mir ebenfalls nicht gelungen ist.

Ähnlichen Schwierigkeiten, wie sie sich beim Resorcincarbonat darboten, begegnete ich auch, als ich mich dem Studium des zuvor ebenfalls noch unbekannten Hydrochinoncarbonats zuwandte.

Lässt man nach der Methode von Bender[1]) Chlorkohlensäureäthylester auf Hydrochinon einwirken, so entsteht der Hydrochinondikohlensäurediäthylester, welcher aber nicht in der Weise gespalten wird wie das Brenzcatechinderivat. Wallach[2]) hat vielmehr nachgewiesen, dass der Hydrochinondikohlensäureäther beim Kochen am umgekehrten Kühler — ähnlich wie die entsprechende Resorcinverbindung — Kohlensäure abgibt und in den Monoäthyläther des Hydrochinons übergeht.

Zur Darstellung des Hydrochinoncarbonats liess ich eine Auflösung von Phosgen in Toluol auf eine alkalische Hydrochinonlösung einwirken und ebenso Phosgengas auf eine Lösung von Hydrochinon in Pyridin. Ich erhielt geradeso wie in der Resorcinreihe im ersten Falle ein chlorhaltiges, im andern ein chlorfreies, rötliches amorphes Reaktionsprodukt in guter Ausbeute. Dasselbe schmilzt bei 280° noch nicht und gibt zu der Formel $C^7H^4O^3$ stimmende Werte.

Da die Substanz geradeso wie das analog erhaltene Resorcinderivat in den gebräuchlichen Solventien unlöslich ist, gelang es nicht die Molekulargrösse zu bestimmen. Alle beim Resorcinderivat angeführten Gründe sprechen jedoch dafür, dass die Molekulargrösse der neuen Substanz eine komplexe ist und sie das Polyhydrochinoncarbonat



darstellt.

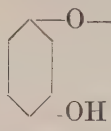
Das Hydrochinoncarbonat wird bei Wasserbadtemperatur von Alkohol fast gar nicht angegriffen. Beim Erhitzen damit im eingeschlossenen Rohre auf 160° geht es jedoch in eine rote halbfeste Masse über, welche in Alkohol und Alkalien sehr leicht löslich, in Wasser aber unlöslich ist.

Mit Anilin reagiert es erst, wenn es damit auf sehr hohe Temperatur (170°) erhitzt wird, wobei sich als Reaktionsprodukt Diphenylharnstoff ergibt.

$$(C^6H^4O^2CO) + 2\,NH^2C^6H^5 = CO\,(NHC^6H^5)^2 + C^6H^4\,(OH)^2.$$

1) Ber. 13, 697.
2) Ann. 226, 86.

Mit Hydrazin tritt das Carbonat leicht in Reaktion. Der hierbei erhaltene Körper ist Hydrochinonkohlensäurehydrazid,



das mit Benzaldehyd geschüttelt, ein Kondensationsprodukt gab.

Piperidin setzt sich mit Hydrochinoncarbonat erst nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade um. Dabei entstehen, analog wie in der Resorcinreihe, zwei Reaktionsprodukte, von welchen das eine in Alkali lösliche in grösserer Menge gebildet wird, während von dem anderen in Alkali unlöslichen nur so geringe Mengen resultierten, dass dasselbe nicht einmal zur Analyse gebracht werden konnte. Das in Alkali lösliche Produkt erwies sich, wie zu erwarten war, als Hydrochinonkohlensäurepiperidid, während der in Alkali unlösliche Körper vermutlich wohl das Hydrochinondikohlensäuredipiperidid darstellt.

Überblickt man die Ergebnisse, welche die vorliegenden Untersuchungen gezeitigt haben, so erscheint es auffallend, dass das Brenzcatechin ein einfaches, das Resorcin und Hydrochinon hingegen ein komplexes Carbonat bilden. Eine Erklärung für diese bemerkenswerten Erscheinungen wird man nicht mit Unrecht in den hier in Betracht kommenden sterischen Verhältnissen zu finden suchen.

Offenbar spielen nicht nur bei der Bildung der Carbonate der drei Dioxybenzole, sondern auch bei deren Zersetzung, sei es mit Alkoholen oder mit Basen, eigentümliche Spannungsverhältnisse eine hervorragende Rolle.

Auf die Spannungen, welche in gewissen Molekülen organischer Verbindungen vorhanden sind, hat Baeyer[1]) zuerst in seiner Arbeit über Polyacetylene hingewiesen und in derselben namentlich auch die Spannungsverhältnisse beleuchtet, welche in ringförmigen Kohlenwasserstoffen der verschiedenen Reihen herrschen.

Diese Theorie hat Nef[2]) in seiner neuesten Arbeit über Methylen zu erweitern gesucht. Er nimmt unter anderm an, dass die im Sauerstoff vorhandenen Valenzen im normalen Zustande eine einander entgegengesetzte Richtung einnehmen. Schliesst man sich dieser Auffassung an, so erscheinen die verschiedenen Spannungen, die in

1) Ber. 18, 2277.
2) Ann. 298, 205.

den Carbonaten der drei Dioxybenzole herrschen und die auch namentlich in den verschiedenen Graden der Reaktionsfähigkeit desselben zu Tage treten, im Lichte der Spannungstheorie wohl verständlich.

Am Modell lässt es sich leicht zeigen, dass die Bildung des Brenzcatechincarbonats nur unter starker Ablenkung der zwei Valenzen der beiden Phenolsauerstoffatome aus ihrer Richtung zustande kommen kann, wodurch es sich erklärt, dass in diesem Carbonat starke Spannungen herrschen. Zur Bildung der Monocarbonate des Resorcins und Hydrochinons wäre eine noch weit grössere Ablenkung notwendig, wie sie aber — man kann sich davon ebenfalls leicht am Modell überzeugen — praktisch überhaupt nicht mehr möglich ist. Es erscheint daher auch sehr plausibel, dass bei der Reaktion zwischen Phosgen und diesen Dioxybenzolen nicht die Mono-, sondern die komplexen Carbonate entstehen, bei deren Bildung Ablenkungen der erwähnten Art nicht erforderlich sind, in deren Molekülen daher auch keine Spannungen wie im Brenzcatechincarbonat herrschen. Das Verhalten der drei Dioxybenzolcarbonate gegen chemische Reagentien entspricht auch vollkommen den hier dargelegten Verhältnissen:

Der Seitenring des Brenzcatechincarbonats wird durch Alkohol schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Bildung eines Brenzcatechinkohlensäureesters gesprengt, während das Resorcin und Hydrochinoncarbonat zur Esterbildung im eingeschlossenen Rohre mit Alkohol weit über die Siedetemperatur des letzteren erhitzt werden müssen.

Desgleichen lässt sich der sauerstoffhaltige Seitenring des Brenzcatechincarbonats mit Basen schon bei Eiskälte sprengen, während die beiden anderen Carbonate zur Umsetzung mit Basen meistens bedeutender Wärmezufuhr bedürfen.

Merkwürdig ist es, dass in der Natur Körper vorkommen, welche einen ähnlichen sauerstoffhaltigen Ring enthalten wie das Brenzcatechincarbonat. So z. B:

das Safrol $CH^2:CH.C^6H^3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH^2$,

das Apiol $C^3H^5(OCH^3)^2.C^6H\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$,

das Piperin $C^5H^{10}N.CO.C^6H^4.C^6H^3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH^2$ etc.

Durch das Eintreten der beiden Wasserstoffatome an Stelle des Sauerstoffatomes der Carbonylgruppe, ist deren Ring sichtlich um ein

Bedeutendes stabiler geworden und seine Sprengung kann nur unter Anwendung grosser Energiemengen stattfinden.

So können viele derartig konstituierte Substanzen mit alkoholischem Kali erhitzt werden, ohne dass eine Veränderung ihres Dioxymethylenringes stattfände. Immerhin wird aber die Oxymethylengruppe leichter verseift, als die manchmal gleichzeitig vorhandene Metoxylgruppe. So entsteht z. B. aus der Apiolsäure $CH^2\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H(OCH^3)^2COOH$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° nach Ciamician und Silber[1]) Dimethylapionol $(OH)^2C^6H^2(OCH^3)^2$.

Der Seitenring des Isosafrols $CH^2\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H^3.CH.CH^3$ wird äusserst schwer, nämlich durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali auf 160—170°, gesprengt. Es soll dabei nach den Versuchen von Ciamician und Silber[2]) eine phenolartige Oxymethylverbindung von der Formel $C^3H^5.C^6H^3\langle{}^{OH}_{OCH^2.OCH^3}$ entstehen und zwar analog der Bildung des Brenzcatechinkohlensäureäthylesters aus Brenzcatechincarbonat und Alkohol:

$$C^3H^5.C^6H^3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH^2 + OK.CH^3 = C^3H^5.C^6H^3\langle{}^{OK}_{OCH^2.OCH^3}$$

Aus dem Isapiol erhielt Bartolotti[3]) durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali auf 140° ein Phenol, dem Ciamician und Silber[4]) eine ähnliche Konstitution wie dem aus Isosafrol auf demselben Wege erhaltenen Produkte zuschreiben, nämlich

$$C^3H^5—C^6H\langle{}^{OH}_{=(OCH^3)^2}{}^{OCH^2.OCH^3}.$$

Durch Reduktion von Isosafrol in alkoholischer Lösung mit Natrium entsteht Dihydrosafrol $C^3H^7—C^6H^3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH^2$ und daneben Propylphenol $C^6H^4\langle{}^{OH}_{C^3H^7}$[5]). Die Reduktion hat sich also auch teilweise auf den Dioxymethylenring erstreckt.

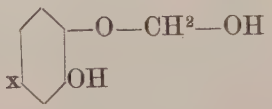
1) Ber. 22, 119, 2482.
2) Ber. 25, 1472.
3) Gaz. chim. 22 I, 558.
4) Ber. 29, 1803.
5) Ber. 23, 1162.

Interessant ist auch die Aufsprengung des Dioxymethylenringes der Piperonylsäure $CH^2\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H^3.COOH$ und ihres Aldehyds des Piperonals $CH^2\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H^3.CHO$ durch stark verdünnte Salzsäure im Einschlussrohr bei 170° bezw. 200°, wobei nach Fittig und Remsen[1]) unter Abscheidung von Kohle im ersten Falle Protocatechusäure:

$$C^6H^3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH^2 = C^6H^3\langle{}^{OH}_{OH}_{COOH} + C$$

im andern deren Aldehyd gebildet wird.

Diese beiden Reaktionen lassen sich nach dem Vorhergehenden leicht verstehen, wenn man die Annahme macht, dass dabei intermediär monosubstituierte Methylenglycole



entstehen. Da aber bekanntlich Methylenglycol nur in seinen neutralen Estern beständig ist, so werden jene monosubstituierten Glycole wahrscheinlich auch nicht existenzfähig sein und zerfallen in Wasser, Kohle und die gesättigten zweiwertigen Phenole.

Alle diese Reaktionen verdienen in Hinsicht auf das Brenzcatechincarbonat einiges Interesse.

---

1) Ann. 159, 142; 168, 97.

Experimenteller Teil.

Brenzcatechincarbonat.

Bender[1]) hat eine Methode zur Darstellung dieser Substanz angegeben, die darin besteht, dass man unter guter Kühlung Chlorkohlensäureäthylester auf ein Gemisch von Brenzcatechin und Ätzkali tropfenweise einwirken lässt, die entstandene Masse mit Wasser behandelt und ein dabei abgeschiedenes Öl fraktioniert destilliert. Diese Methode leidet an dem Übelstande, dass ein inniges Gemisch von Kali und Brenzcatechin nicht zu erhalten ist, weil die beiden Substanzen beim Verreiben zu einer zähen breiigen Masse zusammenkleben.

Ich verfuhr bei der Bearbeitung der Bender'schen Methode folgendermassen:

10 g Brenzcatechin wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 10 g sehr fein gepulverten Kalis gemischt. Die Reaktion zwischen den beiden Substanzen tritt entweder schon beim Mischen oder nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ein, wobei eine starke Wärmeentwicklung erfolgt. Auf das breiartige grünlich gefärbte Reaktionsprodukt lässt man unter guter Eiskühlung und stetigem Rühren 22 g Chlorkohlensäureäthylester tropfenweise einwirken. Die Reaktion geht äusserst heftig vor sich und es ist ein nachträgliches Erwärmen, wie Bender es vorschreibt, durchaus unnötig. Das Reaktionsprodukt ist eine kompakte graugrüne Masse, aus welcher durch Zugabe von Wasser ein schweres Öl abgeschieden wird, das ausgeäthert wird. Die ätherische Lösung wäscht man nach einander mit Salzsäure und Soda und trocknet sie schliesslich mit Ammonsulfat. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein gelbes schweres Öl, bestehend aus Kohlensäurediäthylester, Brenzcatechincarbonat und Brenzcatechindikohlensäurediäthylester, die durch fraktionierte Destillation von

1) Ber. 13, 697.

einander getrennt werden. Die Fraktion bis 126° besteht aus dem ersten der erwähnten Körper, während Brenzcatechincarbonat von 225° bis gegen 240° und der Brenzcatechindikohlensäurediäthylester erst bei 260—280° übergeht. Da dieses nur in kleinen Mengen entsteht, so braucht man die letzten Fraktionen nicht getrennt aufzufangen, sondern man saugt nach Beendigung der Destillation den als Öl erhaltenen Brenzcatechindikohlensäureester von dem in der Vorlage auskristallisiertem Carbonat ab. Dieses Öl zerfällt nach längerem Sieden ebenfalls in Brenzcatechincarbonat und Kohlensäurediäthylester.

Die Ausbeute an Brenzcatechincarbonat beträgt 5 g, also nur 40 % der Theorie. Dieselbe erhöht sich jedoch ein wenig, wenn man das Reaktionsprodukt nicht erst mit Wasser behandelt, sondern es direkt ausäthert, wobei allerdings die Ausführung sich etwas schwieriger gestaltet, weil die kompakte Masse sich in dem dünnen Glasgefässe nur mühsam mit Äther ausziehen lässt.

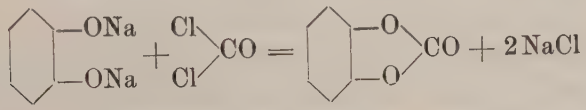
Wendet man bei dem beschriebenen Prozesse statt Kali Magnesiumoxyd oder gebrannten Kalk an, so wird das Verfahren viel handlicher, da sich diese Substanzen im Mörser gut mit Brenzcatechin mischen lassen, ohne dass eine Reaktion eintritt, weil das Gemisch, anders wie beim Alkaliverfahren, völlig trocken bleibt und das Hantieren damit in keiner Weise beeinträchtigt.

25 g Brenzcatechin werden im Mörser mit 12,8 g reinen Calciumoxyds innig verrieben und im Erlenmeyerkolben nach und nach mit 50 g Chlorkohlensäureäthylester versetzt. Die Reaktion geht hierbei nicht so heftig vor sich wie bei der Anwendung von Kali und muss auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden. Die mit Wasser behandelte Masse wird ausgeäthert und mit Salzsäure gewaschen. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich beim Versetzen mit Soda Calciumcarbonat schwammig ab, welches abfiltriert werden muss. Das mit Ammonsulfat getrocknete Filtrat gibt nach dem Abdestillieren des Äthers und des als ölige Flüssigkeit verbleibenden Reaktionsproduktes 12 g Carbonat und 20 g des bei 260—280° siedenden gelblichen Öles, welches aus Brenzcatechindikohlensäurediäthylester besteht. Aus letzterem werden nach wiederholtem Fraktionieren noch 10 g Carbonat erhalten. Die ganze Ausbeute beträgt also 71 % der Theorie.

In derselben Weise und mit ungefähr gleichen Resultaten arbeitet man mit Magnesiumoxyd, welches jedoch weniger empfehlenswerth ist, da dasselbe zu leicht ist. Hat nun auch die Ausbeute sowohl wie die Arbeitsmethode durch Anwendung dieser Substanzen

eine Verbesserung erfahren, so bleibt doch auch hier der Übelstand bestehen, dass nach dem Eintropfen des Chlorkohlensäureesters die Reaktionsmasse sich sofort zusammenballt und das Verrühren sehr erschwert.

Darstellung des Brenzcatechincarbonats mit Phosgen.

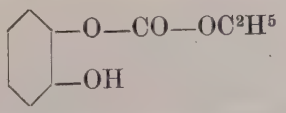


Leitet man gasförmiges Phosgen in eine alkalische Brenzcatechinlösung ein und destilliert das durch Ausäthern der entstandenen grünen Flüssigkeit erhaltene ölige Produkt, so bekommt man nur geringe Mengen Carbonat. Bedeutend besser gestaltet sich das Verfahren beim Arbeiten mit einer Toluollösung von bestimmtem Phosgengehalt.

73,3 g Brenzcatechin werden in nicht zu viel Wasser gelöst und mit 53,3 g in Wasser gelösten Ätznatrons versetzt. Kühlt man gut ab und gibt eine 66 g Phosgen enthaltende ca. 20 proc. Lösung von Phosgen in Toluol auf einmal hinzu und schüttelt rasch tüchtig durch, so scheidet sich sofort eine nicht unbeträchtliche Menge Carbonat ab. Dasselbe wird abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Es kann in diesem Zustande für die meisten Zwecke gleich weiter verarbeitet werden.

Die Ausbeute beträgt 47 g. Im Toluol sind aber noch 25 g Carbonat gelöst, welche nach Abdestillieren des Lösungsmittels auskristallisieren. Im ganzen werden also an Brenzcatechincarbonat 72 g = 80 % der Theorie erhalten.

Einwirkung von Alkoholen auf Brenzcatechincarbonat. Brenzcatechinmonokohlensäureäthylester.



Man erhitzt 1 Gewichtsteil Brenzcatechincarbonat mit 3 Teilen absoluten Alkohols unter Rückfluss auf dem Wasserbade so lange, bis nach dem Erkalten der Lösung sich keine Krystalle von Brenzcatechincarbonat mehr abscheiden. Bei der Anwendung von 10 g Carbonat waren hierzu 6 Stunden notwendig. Der überschüssige

Alkohol wird verdampft. Der Rückstand ist bei Wasserbadtemperatur eine ölige Flüssigkeit, welche erst nach dem Erkalten zu einer wachsartigen kristallinischen Masse erstarrt. Diese wird mit Wasser ausgezogen, um etwa gebildetes Brenzcatechin zu entfernen, und aus Alkohol und Äther umkristallisiert. Die farblosen Nadeln haben einen aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. Der Schmelzpunkt liegt bei 58°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen Solventien und in Alkali, woraus es mit Säuren wieder unverändert ausgefällt wird. Bei der Destillation unter atmosphärischem Druck wird er in Alkohol und Brenzcatechincarbonat zersetzt:

$$C^6H^4(OH)OCOOC^2H^5 = C^6H^4CO^3 + C^2H^5OH.$$

Der frisch bereitete Brenzcatechinmonokohlensäureäthylester gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Wird es jedoch längere Zeit aufbewahrt, so färbt sich seine alkoholische Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid grün, was auf eine Zersetzung hindeutet.

Analyse:

Berechnet für $C^9H^{10}O^4$:	Gefunden:
C 59,34	59,28
H 5,49	5,57

Die direkte Darstellung des Monokohlensäureäthers:

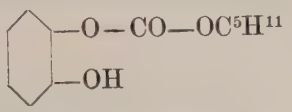
10 g in 60 g Pyridin gelöstes Brenzcatechin werden in der Kältemischung mit 9,86 g Chlorkohlensäureäthylester versetzt. Giesst man das Reaktionsprodukt nach 1 Stunde in Wasser, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahiert mit Äther, so scheidet sich nach dem Verdunsten des 3 mal mit Soda gewaschenen Extraktes 13 g eines farblosen nicht nach Pyridin riechenden Öles aus, welches mit einigen Kriställchen von Brenzcatechinkohlensäureester angesteckt, kristallinisch erstarrt. Nach dem Filtrieren erhält man ca. 2 g weisser Kristalle von Brenzcatechinmonokohlensäureäthylester (Schmelzpunkt 57°).

Destilliert man das Filtrat mit Wasserdampf, so geht ein Gemenge von Öl und Kristallen über, welch letztere bei 118—119° schmelzen, also Brenzcatechincarbonat darstellen. Die kleine Menge Öl ist Brenzcatechindikohlensäurediäthylester, der in Natronlauge unlöslich ist.

Ein im Destillationskolben restierendes Öl wird mit Äther extrahiert, aus welchem sich zum Teil Kristalle von Brenzcatechin (Schmelzpunkt 104°) abscheiden. Die ganze Ölmenge wird in Natron-

lauge gelöst und mit Äther extrahiert, welches eine geringe Menge eines Öles, wahrscheinlich Brenzcatechindikohlensäurediäthylester, aufnimmt.

Brenzcatechinkohlensäureamylester.



1 Gewichtsteil Brenzcatechincarbonat wird mit 4 Teilen Amylalkohol unter Rückfluss auf dem Wasserbade 8 Stunden erhitzt und der Amylalkohol verdampft. Die Reaktion geht leichter vor sich, wenn man das Reaktionsgemisch zum Kochen erhitzt. Da aber hierbei Zersetzung des Carbonats in Brenzcatechin eintritt, so ist die Wasserbadtemperatur doch vorzuziehen.

Sollten sich nach dem Abdunsten des Amylalkohols noch Kristalle abscheiden, so füge man so lange Amylalkohol hinzu, bis nach dem Verdunsten das Produkt eine ölige gelbe Flüssigkeit darstellt. Diese erstarrt nach längerer Zeit oder nach Hinzufügen von Wasser zu einer gelben Masse. Sie wird in Alkali gelöst, abfiltriert, das Filtrat mit Eis gekühlt und mit Salzsäure der Ester wieder abgeschieden. Man trocknet ihn dann auf Thon und kristallisiert ihn aus Ligroin um, woraus sich schwach gelblich gefärbte Blättchen von angenehm aromatischem Geruch abscheiden, die bei 53° schmelzen.

8 g Carbonat geben 12 g Rohprodukt, während die Theorie 13,11 g verlangt.

Eisenchlorid gibt nur mit einem alten, also schon etwas zersetzten Präparat eine grüne Färbung.

0,151 g Substanz gaben 0,3583 g Kohlensäure und 0,0995 g Wasser.

Berechnet für $C^{12}H^{16}O^4$:		Gefunden:
C	64,28 %	64,05 %
H	7,14	7,34

Brenzcatechinmonokohlensäuremethylester.

Kocht man Brenzcatechincarbonat eine kurze Weile mit einem Überschuss von Methylalkohol, so erhält man nach dem Abdunsten des Alkohols das Carbonat unzersetzt zurück.

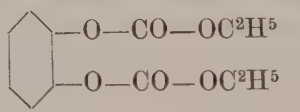
Das ist jedoch nicht der Fall, wenn man das Kochen längere Zeit, etwa 6 Stunden lang, fortsetzt. Es scheidet sich dann nach dem Verjagen des Alkohols eine klare, ölige Substanz ab, welche,

unter Wasser tagelang aufbewahrt, doch nicht erstarrt. Der ölige Methylester ist leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln und Alkalien, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Beim Destillieren zerfällt er in Brenzcatechincarbonat und Methylalkohol. Manchmal scheiden sich aus dem öligen Ester Kriställchen ab, welche, wenn in Wasser löslich, Brenzcatechin, wenn unlöslich, Carbonat sind, was leicht durch den Schmelzpunkt bestätigt wird. Nach sehr langem Kochen erhält man als Reaktionsprodukt überhaupt nur Brenzcatechin. Wegen der Gegenwart des letzteren gibt das obige ölige Produkt mit Eisenchlorid die für Brenzcatechin charakteristische grüne Reaktion.

Einwirkung von Glycol, Glycerin, Phenol, Menthol, Geraniol und Traubenzucker auf Brenzcatechincarbonat.

Ich versuchte obige Körper mit Brenzcatechincarbonat in molekularen und anderen Mengen auf die verschiedenste Weise in Reaktion zu bringen, indem ich sie auf dem Wasserbade kürzere oder längere Zeit erwärmte, oder auf dem Ölbade oder über freiem Feuer kochte. Je nach den Umständen resultierten jedoch entweder unzersetztes Carbonat oder freies Brenzcatechin oder ölige, nicht definierbare Substanzen. Einmal wurden molekulare Mengen Brenzcatechincarbonat und Traubenzucker in überschüssiger Phenollösung einige Zeit auf dem Ölbade erhitzt und aus dem Reaktionsgemisch unter Anwendung von Äther eine Substanz isoliert, welche in Wasser schwer löslich ist und daraus in Lamellen auskristallisiert, welche bei 215—220° unter Gasentwicklung sich zersetzen.

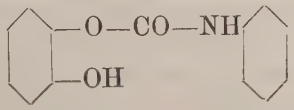
Brenzcatechindikohlensäurediäthylester.



Zu 10 g in 50 g Pyridin gelöstes Brenzcatechin lässt man in der Kältemischung 19,72 g (20 ccm) Chlorkohlensäureester zutropfen, wobei sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines festen Körpers (salzsaures Pyridin) vorübergehend rot und dann gelb färbt. Sie wird in Wasser gegossen, mit Schwefelsäure durchgeschüttelt und hierauf mit Äther extrahiert. Der Extrakt hinterlässt nach vorhergehender Behandlung mit Soda beim Verdunsten 22 g Brenzcatechindikohlensäurediäthylester als dickflüssiges angenehm riechendes Öl,

das nicht erstarrt. Bei der Destillation, selbst unter vermindertem Druck, zersetzt sich das Öl, wie es schon vorher bei der Darstellung des Carbonats nach der Bender'schen Methode erwähnt worden ist (S. 24). Mit Wasserdampf wird nur die Hälfte übergetrieben, während die andere im Kolben restierende Hälfte in Brenzcatechin übergeführt wird.

Einwirkung von Basen auf Brenzcatechincarbonat.
Brenzcatechinkohlensäureanilid.



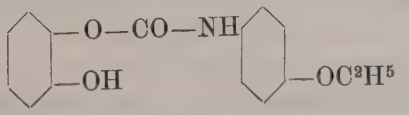
Molekulare Mengen von Anilin und Brenzcatechincarbonat werden gut mit einander verrieben und dann auf dem Wasserbade erhitzt. Es entsteht anfangs eine klare Schmelze von brauner Farbe, welche nach Beendigung der Reaktion zu einer festen Masse erstarrt. Da bei der Reaktion etwas Diphenylharnstoff gebildet wird, so löst man die Masse in verdünnter Natronlauge auf, filtriert schnell, weil die Substanz sich sonst zersetzt, und scheidet aus dem mit Eis gekühlten Filtrat die Verbindung mit Salzsäure ab. Aus absolutem Alkohol kristallisiert sie in weissen Schüppchen vom Schmelzpunkt 146°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol etc., unlöslich in Wasser. Aus 10 g Brenzcatechincarbonat erhält man 7 g reines Anilid. Mit Eisenchlorid gibt dasselbe eine sehr schwach grünliche, nicht charakterische Färbung.

0,1825 g Substanz gaben 0,4587 g Kohlensäure und 0,0822 g Wasser.

0,1672 g Substanz gaben 9,5 ccm Stickstoff bei 18° und 718,5 mm Druck.

Berechnet für $C^{11}H^{12}O^3N$:	Gefunden:
C 68,12 %	68,54 %
H 4,8	5,00
N 6,11	6,19

Brenzcatechinkohlensäure-p-Phenetidid.



3 g p-Phenetidin werden unter Eiskühlung mit 3 g Brenzcatechincarbonat verrieben. Nimmt man das Gemisch aus dem Eis heraus,

so tritt alsbald eine ziemlich heftige Reaktion ein, wobei die Masse zuerst dünnflüssig wird, dann aber vollständig erstarrt. Sie wird schliesslich aus Alkohol umkristallisiert.

Die Ausbeute beträgt 4,5 g.

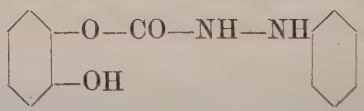
Die Substanz lässt sich auch in der Weise darstellen, dass man das Carbonat in Alkohol aufschwemmt, Phenetidin hinzugibt und auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten kristallisiert dann die Hauptmasse des Körpers in seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 146° aus, während sich der Rest aus der Mutterlauge durch Ausfällen mit Wasser abscheiden lässt. Zur vollständigen Reinigung des Brenzcatechinkohlensäurephenetidids löst man dasselbe in verdünnter Natronlauge auf und fällt es mit verdünnter Salzsäure wieder aus.

Das Phenetidid ist leicht löslich in absolutem Alkohol, in Äther, Benzol, Ligroin und Natronlauge, schwerer in Sprit, unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung.

Analyse: 0,4925 g Substanz gaben 22,2 ccm N bei 12° und 715 mm Druck.

Berechnet für $C^{15}H^{15}NO^4$:	Gefunden:
C 65,93 %	66,14 %
H 5,49	5,66
N 5,12	5,37

Brenzcatechinkohlensäurephenylhydrazid.



Trotzdem das Phenylhydrazin in der Imido- und Amidogruppe 2 Molekülen Brenzcatechincarbonat Angriffspunkte darbieten sollte, reagiert dasselbe doch unter allen Umständen nur mit einem Molekül Carbonat, wobei zweifellos die Amidogruppe in Funktion tritt. Gibt man äquimolekulare Mengen Brenzcatechincarbonat und Phenylhydrazin zusammen, so tritt sofort eine ziemlich heftige Reaktion ein, wobei die Masse erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bildet sie gelblich gefärbte Blättchen, welche in Alkali, Alkohol, Äther, Ligroin etc. löslich sind. Das in Alkali gelöste und mit Salzsäure gefällte Produkt hat nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 157°. Die Ausbeute ist sehr gut. Aus 12 g Carbonat und 9,6 g Phenylhydrazin wurden 18 g kristallisiertes Hydrazid er-

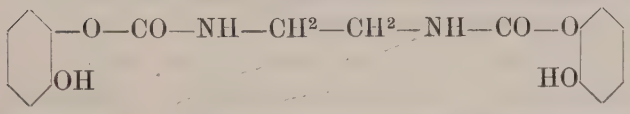
halten. Versuche, eine Acetylgruppe in die Substanz einzufügen, sind misslungen. Silbernitrat wird von dem Hydrazid schon in der Kälte, wenn auch langsam, reduziert, Fehling'sche Lösung erst nach gelindem Erwärmen.

In ätzenden Alkalien löst sich die neue Substanz auf und fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder unzersetzt aus. Eisenchlorid erzeugt eine schwach bräunliche Färbung.

0,15 g Substanz gaben 0,3515 g Kohlensäure und 0,0688 g Wasser.
0,186 g Substanz gaben 19,8 ccm Stickstoff bei 16° und 713 mm Druck.

Berechnet für $C^{13}H^{12}N^2O$:		Gefunden:
C	63,93 %	63,90 %
H	4,91	5,09
N	11,47	11,63

Dibrenzcatechinkohlensäureäthylendiamid.



Die Einwirkung von Äthylendiamin auf Brenzcatechincarbonat erfolgt stets in der Weise, dass sich 1 Molekül des Diamins mit 2 Molekülen Carbonat verbindet, selbst dann, wenn man ihm Gelegenheit gibt, mit 1 Molekül Carbonat in Reaktion zu treten. Freilich verschmiert im letzten Falle die Masse sehr erheblich.

2 Moleküle gepulverten Carbonats werden in etwas Sprit aufgeschwemmt und in der Kältemischung mit 1 Molekül Äthylendiamin versetzt. Wenn man das Gemisch aus der Kältemischung herausnimmt und umrührt, so löst sich anfangs das Carbonat auf, bis dann plötzlich alles zu einer festen Masse erstarrt.

Dieselbe löst sich in heissem absolutem Alkohol auf und scheidet beim Erkalten die neue Substanz in atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 165½° aus, welche leicht löslich sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Alkali, hingegen unlöslich in Wasser und Säuren.

Aus 4,5 g Carbonat erhält man 4 g Dibrenzcatechinkohlensäureäthylendiamid. Zu bemerken ist noch, dass die Substanz aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure unverändert abgeschieden werden kann, und dass sie mit Eisenchlorid eine bräunliche Färbung gibt.

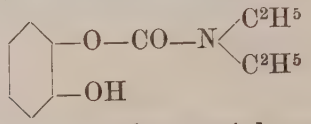
Analyse des Dibrenzcatechinkohlensäureäthylendiamids.

0,1422 g Substanz gaben 0,3012 Kohlensäure und 0,0642 g Wasser.

0,195 g Substanz gaben 15,2 ccm Stickstoff bei 18° und 719,5 mm Druck.

Berechnet für $C^{16}H^{16}N^2O^6$:	Gefunden:
C 57,83 %	57,76 %
H 4,82	5,01
N 8,43	8,51

Brenzcatechinkohlensäurediäthylamid.



1 Molekül Brenzcatechincarbonat wird unter starker Eiskühlung mit 1 Molekül Diäthylamin zusammengebracht. Die Reaktion tritt sofort heftig ein und wird auf dem Wasserbade beendet, indem man etwa 5 Minuten lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt dann einen zähflüssigen klaren hellbraunen Sirup dar, der mit Wasser sofort zu einer festen Masse erstarrt, die man, eventuell unter Anwendung von Tierkohle, aus absolutem Alkohol oder aus einem Gemisch von Äther und Ligroin umkristallisiert. Der Körper besitzt ein ausserordentliches Kristallisationsvermögen. Lässt man eine Lösung desselben in Alkohol langsam verdunsten, so erhält man sehr grosse farblose prismatische Kristalle vom Sp. 78°. Die Substanz ist sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, Benzol und Ligroin, schwerer in Äther, in welchem sich aber die dunkel gefärbte Mutterlauge leicht löst, so dass man die Kristalle mit Äther gut auswaschen kann. Die verdünnte alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. In Natronlauge ist die Substanz leicht löslich und fällt nach dem Ansäuern wieder unverändert aus.

0,15 g Substanz gaben 0,3482 Kohlensäure und 0,101 Wasser.

0,458 g Substanz gaben 27,9 ccm Stickstoff bei 11° und 716 mm Druck.

Berechnet für $C^{11}H^{15}NO^3$:	Gefunden:
C 63,16 %	63,30 %
H 7,17	7,48
N 6,7	6,83

Auf Veranlassung des Herrn Professor Groth hat Herr Fels die Substanz kristallographisch untersucht und verdanke ich ihm die folgenden diesbezüglichen Mitteilungen:

Kristallsystem: Monoklin.

Beobachtete Formen: {100}, {001}, {110}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{1}$21}. Die drei gemessenen Kristalle waren in ihrem Habitus verschieden.

1. Kristall nach der b-Achse prismatisch {100} und {001} vorherrschend, {$\bar{1}$21} sehr zurücktretend.
2. Ebenso nach der b-Achse langgestreckt. Alle oben genannten Formen sind ziemlich gleich ausgebildet.
3. Kristall nach der c-Achse prismatisch unter Vorherrschen von {100}. Form {$\bar{1}$21} ganz klein.

Spaltbarkeit nach {100} sehr vollkommen.

$$a : b : c = 1{,}2261 : 1 : 0{,}95498$$
$$\beta = 114{,}26$$

(100) : (001)	65,34	fundamentale Winkel.
(100) : (110)	48,85	
(001) : ($\bar{1}$01)	46,175	

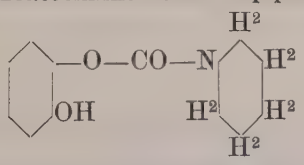
Axenebene im allgemeinen parallel (010), so für Tl, Na und Li Licht, für letzteres ist der Axenwinkel fast 0°, während die Axenebene für Farben mit noch grösserer Wellenlänge normal zu (010) liegen. Die Mittellinie bildet mit der c-Axe im stumpfen Winkel β, so weit nachweisbar, für alle Farben den gleichen Winkel von ca. 55°.

Li Licht	Na	Tl	Blaues Glas
1° 34′	7° 56	10,39	11,46

Die Bestimmung war für Li Licht wegen des sehr kleinen Axenwinkels nur ungenau zu machen. Doppelbrechung positiv.

Nähere Angaben werden in der Zeitschrift für Kristallographie veröffentlicht werden.

Brenzcatechinkohlensäurepiperidid.



1 Molekül Piperidin wird unter Eiskühlung zu 1 Molekül Brenzcatechincarbonat hinzugefügt. Die Reaktion tritt auch hier sofort unter starker Wärmeentwicklung ein. Man beendet dieselbe auf dem Wasserbade, indem man solange erhitzt, bis das Reaktionsprodukt eine klare braune Schmelze darstellt. Etwa nicht in Reaktion getretenes Piperidin wird leicht durch Waschen mit Wasser entfernt. Trocknet man die nach dem Behandeln mit Wasser ziemlich fest ge-

wordene Masse auf Thon ab und kristallisiert sie aus absolutem Alkohol um, so erhält man einen schön prismatisch kristallisierten weissen Körper von schwach an Pfefferminze erinnernden Geruch, der bei 121° schmilzt. Derselbe ist leicht löslich in Alkali und den meisten organischen Lösungsmitteln, aber unlöslich in Wasser. Säuert man eine alkalische Lösung des Piperidids an, so fällt dasselbe unverändert aus.

Das Piperidid lässt sich auch in guter Ausbeute erhalten, wenn man Brenzcatechincarbonat in absolutem Alkohol $^1/_2$ Stunde lang mit Piperidin kocht und dann abkühlt. Aus der Mutterlauge erhält man den Rest durch Eindünsten oder durch Wasserzusatz. Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie.

Unter gewöhnlichem Druck kann der Körper, wenigstens teilweise, unzersetzt destilliert werden.

Analyse des aus alkalischer Lösung mit Salzsäure gefällten Piperidids:

0,1462 g Substanz gaben 0,3508 g Kohlensäure und 0,093 g Wasser.

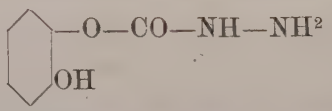
0,224 g Substanz gaben 13 mm Stickstoff bei 17,5° und 720 mm Druck.

Berechnet für $C^{12}H^{15}NO^3$:	Gefunden:
C 65,15%	65,43%
H 6,79	7,06
N 6,33	6,35

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Brenzcatechincarbonat.

Die Einwirkung von Hydrazin auf Brenzcatechincarbonat geht sehr leicht vor sich. Dabei können zwei Körper entstehen, je nachdem 1 oder 2 Moleküle Carbonat mit dem Hydrazin in Reaktion treten.

Brenzcatechinkohlensäurehydrazid.



Bringt man Hydrazinhydrat direkt mit Brenzcatechincarbonat zusammen, so findet eine äusserst heftige Reaktion statt. Es empfiehlt sich daher unter Eiskühlung zu arbeiten und Alkohol als Verdünnungsmittel anzuwenden. Zu 5 g (1 Mol.) in Alkohol gelöstes Brenzcate-

chincarbonat fügt man 1,9 g (1 Mol.) in Alkohol gelöstes Hydrazinhydrat und rührt kräftig durch. Etwas durch die Abkühlung in der Kältemischung wieder ausgefälltes Carbonat verschwindet fast vollständig, das Gemisch erwärmt sich stark, bis plötzlich die Masse zu einem kristallinischen Brei erstarrt, der aus feinen weissen Nädelchen besteht, die man absaugt und mit absolutem Alkohol auskocht, wobei nicht in Reaktion gegangenes Carbonat oder entstandene Dibrenzcatechincarbonatverbindung in Lösung gehen. Die Substanz wird schliesslich aus stark verdünntem Sprit umkristallisiert und setzt sich daraus in weissen Nadeln ab, die bei 154° schmelzen. Erhitzt man höher, so wird sie anfangs wieder fest, dann verflüssigt sie sich wieder und bei 240° tritt vollständige Zersetzung ein. Ausbeute 5,5 g. Die Substanz ist schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin etc., löslich in heissem Sprit, Wasser, Alkalien und Säuren. In verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung mit gelblicher Farbe auf, wird aber im Gegensatz zu den anderen Brenzcatechinkohlensäurederivaten durch Säuren nicht wieder ausgefällt, selbst nicht bei vorsichtigem Neutralisieren mit Mineralsäuren oder beim Versetzen der salzsauren Lösung mit essigsaurem Natron.

Das Hydrazid bildet mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung und reduziert Silbernitrat langsam in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen. Eisenchlorid bewirkt eine braune, fast schwarze Färbung. In wässrig alkoholischer Lösung gibt das Hydrazid beim Schütteln mit Benzaldehyd eine in schönen weissen Nadeln krystallisierende Verbindung, die weiterhin zusammen mit andern ähnlichen Substanzen beschrieben ist.

0,1385 g Substanz gaben 0,2552 g Kohlensäure und 0,061 g Wasser.
0,1865 g Substanz gaben 28,5 ccm Stickstoff bei 17° und 719 mm Druck.

Berechnet für $C^7H^8N^2O^3$:		Gefunden:
C	50,00 %	50,25 %
H	4,70	4,89
N	16,66	16,75

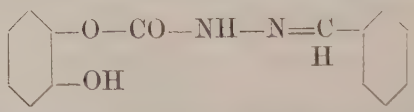
Versetzt man in etwas Wasser aufgeschwemmtes Hydrazid mit der berechneten Menge Salzsäure und bringt es damit zur Lösung, so kristallisieren nach dem Verdunsten im Exsiccator feine farblose Blättchen aus, die an der Luft sehr beständig sind. Die Analyse dieses Körpers ist nicht gemacht worden, doch ist es unzweifelhaft, dass das salzsaure Salz des Hydrazids $C^6H^4(OH)OCONH-NH^2HCl$ vorliegt.

Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf Brenzcatechinkohlensäurehydrazid.

Aldehyde reagieren in verdünnter alkoholischer Lösung schon teilweise in der Kälte unter Wasseraustritt mit dem Hydrazid, manchmal aber auch erst nach kurzem Aufkochen. Dabei entstehen schön kristallisierende sehr beständige Kondensationsprodukte.

Auffallenderweise gelingt es nicht unter den gleichen Bedingungen die Ketone mit dem Brenzcatechinkohlensäurehydrazid in Reaktion zu bringen. Bei den diesbezüglichen Versuchen wurde entweder unzersetztes Hydrazid und die unveränderten Ketone zurückerhalten, oder die Reaktionsmasse verschmierte derart, dass es nicht gelang aus derselben irgend welche kristallisationsfähige Substanz abzuscheiden. Übrigens soll nicht unerwähnt bleiben, dass dahin gehende Versuche unter Anwendung von Druck nicht ausgeführt worden sind.

Benzalbenzcatechinkohlensäurehydrazid.



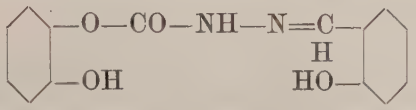
Die 1 Molekül entsprechende Menge Hydrazid wird in verdünntem Alkohol heiss gelöst und noch warm mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt beim Schütteln sofort zu einer breiigen kristallinischen weissen Masse, welche man absaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Die in der Mutterlauge verbleibenden Anteile gewinnt man beim Eindunsten. Der Körper bildet schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 175°. Er ist löslich in Alkohol und Alkalien, unlöslich in Wasser und Säuren. In der alkalischen Lösung ist er ziemlich beständig. Erst nach einigen Stunden tritt eine Verfärbung der Lösung ein, die allmählich in Rosa übergeht. Selbst aus dieser Lösung erhält man beim Ansäuern mit Salzsäure noch unveränderte Benzalverbindung. Von kalter Salzsäure wird der Körper nicht angegriffen. Beim Aufkochen damit tritt zwar der Geruch nach Benzaldehyd auf, aber die Substanz wird doch nicht vollständig zersetzt.

0,1283 g Substanz gaben 0,3096 g Kohlensäure und 0,0568 g Wasser.

0,1786 g Substanz gaben 17,2 ccm Stickstoff bei 12,5° und 119,5 mm Druck.

Berechnet für $C^{14}H^{12}N^2O^3$:	Gefunden:
C 65,62 %	65,83 %
H 4,68	4,91
N 10,93	10,79

Ortho-Oxybenzylidenbrenzcatechinkohlensäurehydrazid.



Zu einer warmen Lösung der einem Molekül entsprechenden Menge Brenzcatechinkohlensäurehydrazid bringt man die molekulare Menge Salicylaldehyd und schüttelt gut durch; es scheidet sich sofort ein weisses Kondensationsprodukt ab, welches man aus absolutem Alkohol umkristallisiert, wobei es in Nadeln vom Schmelzpunkt 162° erhalten wird.

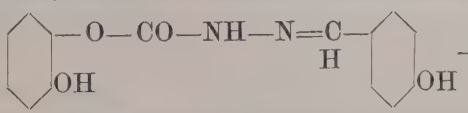
Der Körper ist löslich in Methyl und Äthylalkohol, Äther, Benzol und Alkalien, unlöslich in Wasser und Säuren. Durch letztere wird es aus alkalischen Lösungen unzersetzt wieder ausgefällt. Mit Eisenchlorid entsteht in alkoholischer Lösung eine dunkle, fast schwarze Färbung.

0,1258 g Substanz gaben 0,2746 g Kohlensäure und 0,0513 g Wasser.

0,183 g Substanz gaben 16,6 ccm Stickstoff bei 11,5° und 732 mm Druck.

Berechnet für $C^{14}H^{12}N^2O^4$:	Gefunden:
C 61,76 %	61,64 %
H 4,41	4,69
N 10,29	10,43

Para-Oxybenzylidenbrenzcatechinkohlensäurehydrazid.



0,55 g p-Oxybenzaldehyd werden mit 0,8 g der Hydrazinverbindung ½ Stunde lang in Alkohollösung gekocht.

Nach Abdunsten des Lösungsmittels wird der grünliche Rückstand in Methylalkohol aufgenommen und daraus nach Hinzufügen von wenig Wasser öfters umkristallisiert, wobei das Kondensationsprodukt in schönen farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 175° er-

halten wird. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Methylalkohol und Alkalien, unlöslich in Chloroform und in Säuren. In Natronlauge löst es sich mit rötlicher Farbe auf und wird durch Säuren unzersetzt wieder ausgeschieden. Mit Ammoniak entsteht eine schöne grüne Färbung, die allmählich in Rosa und dann in Rotbraun übergeht, aber auf Zusatz von Säuren sofort in Gelb umschlägt.

Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung.

Analyse:

I. 0,1292 g Substanz gaben 0,2752 g Kohlensäure und 0,0522 g Wasser.

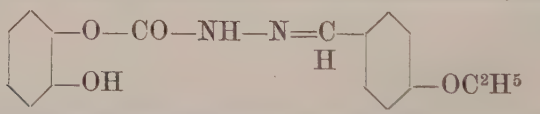
II. 0,1335 g Substanz gaben 0,2827 g Kohlensäure und 0,063 g Wasser.

0,1678 g Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

Berechnet für $C^{14}H^{14}N^2O^5$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	57,93 %	58,09 %	57,76 %
H	4,82	4,48	5,24
N	9,65	9,67	—

Die Substanz kristallisiert demnach auffallender Weise mit 1 Molekül Wasser.

Para-Äthoxybenzylidenbrenzcatechinkohlensäurehydrazid.



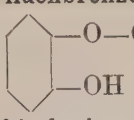
Kocht man molekulare Mengen von Anisaldehyd und Brenzcatechinkohlensäurehydrazid ½ Stunde lang am Rückflusskühler mit einander, so kristallisieren nach dem Einengen der Lösung auf dem Wasserbade sehr reine farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 192° aus, welche das p-Äthoxybenzylidenbrenzcatechinkohlensäurehydrazid darstellen.

Diese Substanz ist sehr leicht löslich in Alkalien und wird durch Säuren aus solchen Lösungen unzersetzt wieder ausgeschieden. Mit Eisenchlorid entsteht in alkoholischer Lösung keine Färbung.

0,1598 g Substanz gaben 14,5 ccm Stickstoff bei 19,5° und 720 mm Druck.

Berechnet für $C^{15}H^{14}N^2O^4$:	Gefunden:
N 9,79 %	9,84 %

Äthylidenbrenzcatechinkohlensäurehydrazid.



Fügt man frisch bereiteten Acetaldehyd im geringen Überschuss zu der Lösung von Brenzcatechinkohlensäurehydrazid in Sprit, so findet weder direkt noch nach kurzem Aufkochen eine Fällung statt. Engt man jedoch die Lösung auf dem Wasserbade etwas ein, so hinterbleibt beim Verdunsten im Exsiccator ein helles, nicht kristallisierendes Öl, welches beim Reiben mit Wasser vollständig zu einer amorphen körnigen, etwas grau gefärbten, Masse erstarrt. Diese ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther, etwas schwerer in Benzol, Ligroin, Äther, lässt sich jedoch aus keinem dieser Lösungsmittel umkrystallisieren und gelangte daher als Rohprodukt vom Schmelzpunkt 125° zur Analyse.

0,1197 g Substanz gaben 0,2435 g Kohlensäure und 0,0526 g Wasser.

0,1595 g Substanz gaben 20,2 ccm Stickstoff bei 16,5° und 722 mm Druck.

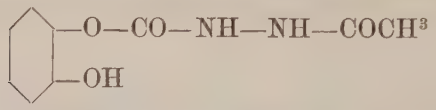
Berechnet für $C^9H^{10}N^2O^3$:		Gefunden:
C	55,65 %	55,48 %
H	5,15	4,88
N	14,43	13,98

In Alkalien löst sich die Substanz leicht auf, fällt jedoch auf Zusatz von Säuren nicht wieder aus. Solche Lösungen riechen deutlich nach Acetaldehyd.

Einwirkung des Hydrazids auf Ketone.

Verfährt man mit Aceton, Acetophenon, Pulegon und Acetessigester in derselben Weise wie bei den Aldehyden, indem man jene Ketone in eine warme Spritlösung von Brenzcatechinkohlensäurehydrazid bringt und sie damit schüttelt, so erhält man immer wieder beim Verdunsten der Lösungen die Ketone unverändert wieder zurück neben Hydrazid. Auch nach ½stündigem Kochen solcher Lösungen ist von der Bildung eines Kondensationsproduktes nichts zu bemerken. In den meisten Fällen erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt 146°, welche nach dem Umkristallisieren reines Hydrazid ergeben. Selbst mit Diketohexamethylen, das eine besonders grosse Kondensationsfähigkeit besitzt, war ein Reaktionsprodukt nicht zu erhalten, auch dann nicht, als beide Substanzen zusammengeschmolzen wurden, wobei eine braune, nicht kristallisierende Schmelze entstand.

Brenzcatechinkohlensäureacetylhydrazid.

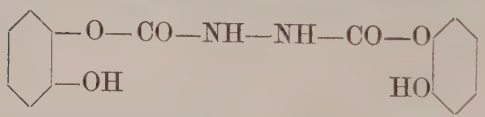


Essigsäureanhydrid reagiert sehr heftig mit Brenzcatechinkohlensäurehydrazid. Fügt man zu letzterem die berechnete Menge Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung hinzu und verdampft das Lösungsmittel, so hinterbleibt eine weisse Masse, welche man in wenig heissem Wasser löst und auskristallisieren lässt. Das so gewonnene Acetylderivat ist ein kristallinisches weisses Pulver, das bei ca. 180° schmilzt und sehr leicht löslich ist in Alkohol, Aceton, löslich in Wasser, Benzol und Alkalien, unlöslich in Äther. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Säuren nicht wieder ausgefällt.

0,175 g Substanz gaben 21,5 ccm Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

Berechnet für $C^9H^{10}N^2O^4$:	Gefunden:
N 13,33 %	13,29 %

Dibrenzcatechinkohlensäurehydrazid.



15 g fein gepulvertes Brenzcatechincarbonat verrührt man unter Eiskühlung möglichst schnell mit 2,8 g Hydrazinhydrat, erwärmt bis vollständige Lösung eintritt, und lässt erkalten, wobei die Masse kristallinisch erstarrt. Dieselbe wird dann in verdünnter Natronlauge aufgelöst, wobei reines Dibrenzcatechinkohlensäurehydrazid nach dem Ansäuern erhalten wird, während etwa entstandenes Monobrenzcatechinkohlensäurehydrazid als salzsaures Salz in Lösung bleibt.

Die Substanz wird schliesslich aus absolutem Alkohol umkristallisiert, aus welchem sie sich in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 207° abscheidet. Das Dibrenzcatechinderivat ist im Gegensatz zum Monobrenzcatechinderivat leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, aber vollkommen unlöslich in Wasser und Säuren. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkle Färbung.

0,155 g Substanz gaben 0,315 g Kohlensäure und 0,0573 g Wasser.

0,2065 g Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei 20° und 716 mm Druck.

Berechnet für $C^{14}H^{12}N^2O^6$:	Gefunden:
C 55,26 %	55,41 %
H 3,94	4,1
N 9,21	9,38

Nach der Untersuchung von Curtius setzt sich das Benzhydrazid beim Erhitzen in Dibenzhydrazid um, gemäss folgender Gleichung: $2C^6H^5CONHNH^2 = C^6H^5CONHNHCOC^6H^5 + N^2H^4$.

Ich habe einen analogen Versuch mit dem Brenzcatechinkohlensäurehydrazid ausgeführt in der Absicht, so zum Dibrenzcatechinkohlensäurehydrazid zu gelangen.

Circa 1 g Substanz wird in einem mit Ableitungsrohr und kleiner, etwas Wasser enthaltender, Vorlage versehenen Reagensglase einige Zeit lang im Paraffinbade auf 190° erhitzt, wobei die zuerst unter nur minimaler Gasentwicklung flüssig gewordene Masse alsbald wieder erstarrt. Das hierbei entwickelte Gas kann kein Hydrazin sein, da solches in der Vorlage mittelst Benzaldehyd, wobei Benzalazin entstehen müsste, nicht nachzuweisen ist. Die im Reagensglase befindliche weisse Masse wird mit Alkohol ausgekocht, welches einen Teil davon aufnimmt, einen anderen aber ungelöst lässt. Das Gelöste wird auch von Wasser leicht aufgenommen und zeigt überhaupt alle Eigenschaften des Brenzcatechins (Schmelzpunkt 104°), während das Ungelöste sich durchaus von dem zu erwartenden Dibrenzcatechinkohlensäurehydrazid unterscheidet; es ist nämlich ebenfalls löslich in Wasser und hat einen um 30° höheren Schmelzpunkt (237°) als jenes, während es sich auch ferner wegen der schon erwähnten Unlöslichkeit in Alkohol wesentlich von dem darin leicht löslichen Dibrenzcatechinkohlensäurehydrazid unterscheidet. Anscheinend ist aber der unbekannte Körper ebenfalls ein Brenzcatechinkohlensäurederivat, da es sich, wie die meisten dieser Derivate, bei 240° vollkommen zersetzt.

Herr Dr. Heinz war so freundlich, verschiedene Derivate des Brenzcatechincarbonats physiologisch zu untersuchen und hat mir darüber folgendes mitgeteilt.

Untersucht wurden:

Brenzcatechinkohlensäure-phenetidid
" äthylendiamid
" diäthylamid
" phenylhydrazid
" Anilid
" piperidid

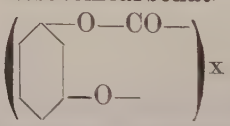
Brenzcatechinkohlensäure-hydrazid
„ äthylester
„ amylester
Dibrenzcatechinkohlensäurehydrazid.

Sämtliche Verbindungen wirken, als Brenzcatechinverbindungen, antiseptisch, Gärungs- und fäulniswidrig. Local reizen, bezw. ätzen sie stark. In den Magen (in Dosen von 1 bis 3 g in Emulsion mit Gummi arabic.) gebracht, rufen sie sämtlich heftige Entzündung mit ausgedehnten Blutungen hervor, den Dünndarm versetzen sie in seinem Anfangsteil in katarrhalische Entzündung. Die schweren Magenveränderungen bewirken hochgradige Schwäche und schliesslich Exitus. Infolgedessen kommt eine spezifische Wirkung der verschiedenen Komponenten nicht zur Geltung. Es beherrscht der Brenzcatechinanteil das ganze Vergiftungsbild. Als Brenzcatechinwirkung erscheint auch Blutveränderung (Braunfärbung des Blutes ohne Methämoglobinbildung) und parenchymatöse (mitunter auch hämorrhagische) Nephritis.

Bei den beiden Hydrazinverbindungen trat noch Methämoglobinbildung, bei der Phenylhydrazinverbindung Methämoglobinbildung und die für Phenylhydrazin charakteristische morphologische Veränderung der roten Blutkörperchen hinzu.

Die tötliche Dosis ist für das Kaninchen 1—3 g (für den Äthylester z. B. 2 g, für das Phenetidid 3 g, für das Phenylhydrazid $^1/_2$ g).

Resorcincarbonat.



In derselben Weise wie beim Brenzcatechin erhält man in guter Ausbeute ein weisses amorphes, jedoch chlorhaltiges, Produkt, wenn man in eine alkalische Lösung von Resorcin die berechnete in Toluol gelöste Menge Phosgen hinzugibt und umschüttelt.

Die neue Substanz wird gut mit Wasser ausgewaschen und auf Thon getrocknet. Sie kann jedoch nicht weiter gereinigt werden, da sie in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist. Erhitzt man ein wenig von der Substanz im Reagensglase, so tritt eine schwache Entwicklung von Salzsäure ein, die man deutlich durch den Geruch sowohl als auch durch Bildung von Chlorsilber an einem mit Silbernitrat befeuchteten Glasstabe nachweisen kann. Chlorfrei erhält man die Substanz, wenn man bei ihrer Darstellung Pyridin anwendet.

30 g Resorcin werden in 250 g Pyridin gelöst und im Erlenmeyerkolben stark abgekühlt. Unter häufigem Schütteln leitet man alsdann 25 g Phosgen in die Flüssigkeit ein, wobei besonders darauf zu achten ist, dass das Einleitungsrohr recht weit ist, um Verstopfungen zu verhüten. In der Pyridinlösung scheidet sich allmählich eine gelbliche, an einzelnen Stellen rötliche, gelatinöse Masse aus. Nach Beendigung der Einwirkung lässt man das Reaktionsprodukt ca. 20 Minuten stehen und trägt es dann in viel Wasser ein, mit dem man es tüchtig verrührt, wobei man einen amorphen, weissen, sehr feinpulverigen Körper erhält, der abfiltriert und nacheinander mit stark verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und dann auf Thon getrocknet wird. Da sich die Substanz nicht umkristallisieren lässt, muss sie natürlich im rohen Zustande weiter verarbeitet werden.

Das Resorcincarbonat hat eine weisse, etwas ins Graue spielende Farbe und ist ohne Geruch und Geschmack. Von Natronlauge wird es in der Kälte nicht leicht angegriffen, in der Wärme löst es sich unter Zersetzung mit brauner Farbe ohne Spur von Fluorescenz auf. Gegen Säuren ist es sehr beständig und wird von ihnen erst beim Kochen zersetzt.

Eisessig und Xylol lösen es nur spurenweise (0,4 g in 500 g) in der Hitze, ebenso Alkohol nach stundenlangem Kochen. Sonst ist es so gut wie unlöslich. Resorcincarbonat schmilzt unter Gasentwicklung bei 190°.

Bei der Destillation, selbst unter vermindertem Druck, zersetzt es sich vollständig.

Der Körper musste deshalb, nachdem er bei 120° getrocknet wurde, roh analysiert werden, wobei, wie nicht anders zu erwarten, nur annähernd stimmende Werte erhalten wurden.

0,1405 g Substanz gaben 0,321 g Kohlensäure und 0,0464 g Wasser.

Berechnet für $C^7H^4O^3$ bezw. $(C^7H^4O^3)x$:		Gefunden:
C	61,76 %	62,30 %
H	2,94	3,66

Einwirkung von Alkohol auf Resorcincarbonat.

Wenn man 8 g Carbonat mit 40 g absolutem Alkohol 10 Stunden lang kocht, so bleibt der grösste Teil des ersteren zwar ungelöst,

filtriert man jedoch ab und dunstet das Filtrat ein, so erhält man eine geringe Menge eines dicken Öls, welches erst nach längerem Stehen unter Wasser halbfest wird. Dasselbe Produkt erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn man Resorcincarbonat mit Alkohol im eingeschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf ca. 130° erhitzt. Die Reaktionsmasse ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, scheidet sich aber aus denselben nur in verschmiertem Zustande wieder aus. Auch beim Aufbewahren über Schwefelsäure ändert sie ihre Beschaffenheit nicht, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass sie aus Derivaten der Resorcinkohlensäure respektive Dikohlensäure besteht. Sie ist nämlich unlöslich in Wasser, löst sich aber zum grössten Teil in verdünnter Natronlauge leicht auf, wobei geringe Mengen eines Öls, wahrscheinlich des Dikohlensäureäthers, zurückbleiben.

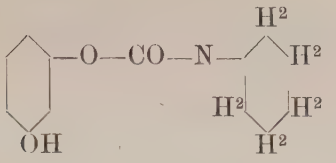
Säuert man die alkalische Lösung an, so findet jedoch keine Fällung mehr statt, was darauf hinweist, dass der ursprünglich vorhandene Resorcinmonokohlensäureäthylester durch das Alkali zersetzt worden ist.

Einwirkung von Anilin auf Resorcincarbonat.

$1^1/_2$ g Anilin werden mit 1 g Resorcincarbonat $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine braune Schmelze entsteht, die noch etwas unverändertes Carbonat enthält. Um etwas nicht in Reaktion getretenes Anilin, dessen Menge 0,4 g beträgt, zu entfernen, zieht man sie mit Salzsäure aus, filtriert die saure Flüssigkeit ab und behandelt den schmierigen Rückstand mit Natronlauge, die einen Teil desselben auflöst, da beim vorsichtigen Neutralisieren des alkalischen Filtrats mit Salzsäure eine Fällung stattfindet und man beim Ausäthern 0,4 g Substanz erhält, welche aus Resorcin (herrührend von mit Anilin nicht in Reaktion getretenem Resorcincarbonat) und dem in Salzsäure unlöslichen Körper besteht. Der von Natronlauge nicht gelöste Teil des Reaktionsproduktes wird mit Alkohol ausgekocht, aus welchem nach dem Einengen eine gelblich weisse mit Nadeln durchsetzte Kristallmasse erhalten wird, die zwei verschiedene Körper enthält. Von diesen ist der in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 237° kristallisierende sicher Carbanilid, während der andere, viel niedriger, nämlich bei 146° (?) schmelzende, nicht identifiziert werden konnte, was nicht zu verwundern ist, da von beiden Körpern zusammen nur etwa 0,6 g erhalten wurde.

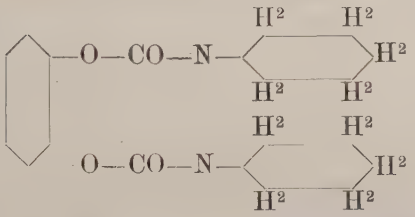
Einwirkung von Piperidin auf Resorcincarbonat.

Resorcinkohlensäurepiperidid.



und

Resorcindikohlensäuredipiperidid.



3,4 g Resorcincarbonat und 2,1 g Piperidin werden in der Kälte mit einander verrieben, wobei schon teilweise die Reaktion eintritt, zu deren Vervollständigung man etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmen muss, bis eine dünnflüssige braune Schmelze entstanden ist. Nach dem Abkühlen wird Wasser und darauf verdünnte Alkalilauge hinzugefügt. Beim Verrühren damit wird ein Teil der Reaktionsmasse sofort fest, während der andere in Lösung geht. Man darf hierbei keine konzentrierte Alkalilauge anwenden, weil sonst die ganze Masse erstarrt, indem sich das Alkalisalz des in verdünntem Alkali löslichen Körpers bildet. Das verdünnte alkalische Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, wobei sich ein weisser Körper kristallinisch abscheidet, während sich aus dem sauren Filtrat Resorcin isolieren lässt, welches durch seinen Schmelzpunkt und seine sonstigen Eigenschaften indentifiziert wurde. Die in verdünntem Alkali unlösliche Substanz wird mit Äther ausgezogen, wobei etwa nicht in Reaktion gegangenes Resorcincarbonat zurückbleibt. Die ätherische Lösung scheidet beim langsamen Verdunsten die neue Verbindung kristallinisch ab. Bei nochmaligem Umkristallisieren aus Äther, dem man einige Tropfen Alkohol hinzufügt, erhält man grosse, messbare tafelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 122°. Dieselben sind sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, schwerer in Äther und Ligroin und werden selbst beim Aufkochen von Alkali nicht zersetzt.

Die Analysenzahlen stimmen auf die Formel des Resorcindikohlensäuredipiperids.

I. 0,1217 g Substanz gaben 0,2904 g Kohlensäure und 0,0825 g Wasser.

II. 0,1302 g Substanz gaben 0,3108 g Kohlensäure und 0,085 g Wasser.

0,2305 g Substanz gaben 17,3 ccm Stickstoff bei 12° und 729 mm Druck.

Berechnet für $C^{18}H^{24}N^2O^4$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	65,06 %	65,07 %	65,12 %
H	7,22	7,59	7,25
N	8,43	8,55	—

Der erwähnte in Alkali lösliche Körper wird nach dem Ausfällen mit Salzsäure abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, auf Thon getrocknet und aus einem Gemisch von Äther und Ligroin umkristallisiert. Dabei wird er in farblosen Säulen vom Schmelzpunkt 107° erhalten.

In Alkohol, Essigäther und Benzol ist er leicht löslich, kommt aber aus diesen Lösungsmitteln nur schwer wieder heraus, während er in Äther schwerer löslich und in Ligroin unlöslich ist.

Mit Eisenchlorid entsteht eine schwach grünliche Färbung, welche beim Kochen ins Bräunliche übergeht.

Die Analyse gibt für das Resorcinkohlensäurepiperidid stimmende Werte:

0,112 g Substanz gaben 0,2672 Kohlensäure und 0,0720 g Wasser.

0,2262 g Substanz gaben 12,8 ccm Stickstoff bei 13° und 729 mm Druck.

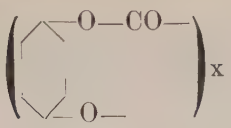
Berechnet für $C^{12}H^{15}NO^3$:		Gefunden:
C	65,15 %	65,06 %
H	6,79	7,14
N	6,33	6,41

Das Resorcincarbonat reagiert also mit Piperidin im Sinne folgender 2 Gleichungen:

I. $2(C^6H^4O^2CO) + 2\,NH(CH^2)^5 = C^6H^4O^2CON(CH^2)^5 + C^6H^4(OH)^2$

II. $2(C^6H^4O^2CO) + 2\,NH(CH^2)^5 = 2\,C^6H^4OHOCON(CH^2)^5$

Hydrochinoncarbonat.



Lässt man wie beim Brenzcatechin und Resorcin eine Phosgen-Toluollösung auf in Alkalilauge gelöstes Hydrochinon einwirken, so erhält man in vorzüglicher Ausbeute einen etwas rötlich gefärbten Körper, der ebenfalls wie die entsprechende Resorcinverbindung chlorhaltig ist. Im übrigen verhält er sich so wie der folgendermassen unter Anwendung von Pyridin chlorfrei dargestellte Körper:

In die gut gekühlte Lösung von 30 g Hydrochinon in 250 g Pyridin leitet man in langsamem Strom 25 g Phosgengas ein. Nach einiger Zeit scheidet sich dabei eine gelatinöse gelbliche Masse ab, welche sich an einigen Stellen, besonders an der Mündung des Zuleitungsrohres, rötet.

Man thut gut die Operation dann und wann zu unterbrechen und die Reaktionsmasse aus der Eiskühlung zu nehmen, weil zu grosse Abkühlung dem Prozesse nicht förderlich ist.

Ist alles Phosgen eingeleitet, so trägt man die Masse nach circa $^1/_2$ Stunde in gut durch Eisstücke gekühltes Wasser ein. Es scheidet sich hierbei ca. 30 g Carbonat als eigelbes Pulver aus, während das salzsaure Pyridin in Lösung geht. Nach dem Abfiltrieren wäscht man es gut mit stark verdünnter Salzsäure aus und trocknet es auf Thon.

Das Hydrochinoncarbonat ist ein amorphes Pulver von gelbroter Farbe, das fast unlöslich in allen Solventien ist und bei 280° noch nicht schmilzt. Von Alkohol wird es beim Kochen nur spurenweise, beim Erhitzen im eingeschlossenen Rohre aber unter Zersetzung vollständig, gelöst. Gegen Säuren ist es ausserordentlich beständig. Es wird von ihnen in der Kälte überhaupt nicht angegriffen, selbst nicht von konzentrierter Schwefelsäure und von Salpetersäure, sogar Königswasser greift es, selbst beim Kochen, nicht an. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure jedoch wird es zersetzt. Natronlauge löst es in der Kälte langsam zu einer schmutzig braunen Flüssigkeit. Eisenchlorid gibt mit der Substanz keine Reaktion. Beim Destillieren, selbst unter vermindertem Druck, zersetzt sich das Carbonat. Dabei geht eine ölige Flüssigkeit über, während sich im Kolben Kohle abscheidet. Zur Analyse wird das rohe Carbonat im Luftbad bei

120—130° getrocknet. Es wurden dabei naturgemäss nur annähernd stimmende Werte erhalten.

0,1366 g Substanz gaben 0,3123 g Kohlensäure und 0,0474 g Wasser.

Berechnet für $C^7H^4O^3$:	Gefunden:
C 61,76 %	62,35 %
H 2,94	3,85

Einwirkung von Alkohol auf Hydrochinoncarbonat.

Kocht man Hydrochinoncarbonat mit absolutem Alkohol, selbst längere Zeit, auf dem Wasserbade, so tritt eine prompte Zersetzung wie bei dem Brenzcatechincarbonat nicht ein. Es geht nur — ähnlich wie beim Resorcincarbonat — ein minimaler Teil des Carbonats in Lösung. Erhitzt man aber das Carbonat mit Alkohol im eingeschlossenen Rohr, so gelingt es, einen grossen Teil desselben in Reaktion zu bringen.

3 g Carbonat werden zu dem Zwecke mit 10 g Alkohol über drei Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Nach dem Öffnen filtriert man von dem ungelöst gebliebenen Carbonat ab und dunstet das Filtrat ein. Dabei erhält man ein rotes dickflüssiges Öl, welches beim Verreiben unter Wasser nach längerer Zeit fast fest wird. Der abgeschiedene Körper ist sehr leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln und kommt aus denselben leider nur in verschmiertem Zustande wieder heraus. Es gelingt auch nicht ihn durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen, da es sich hierbei zersetzt. In verdünntem Alkali ist die Substanz leicht, offenbar unter Zersetzung, löslich, da sie aus der alkalischen Lösung nicht wieder ausgefällt werden kann.

Da sich die Substanz nicht reinigen liess, musste auf die Analyse verzichtet werden. Wahrscheinlich liegen auch hier ein flüssiger und ein fester Körper, wie beim Resorcincarbonat, vor, die den Hydrochinonkohlensäureäthylester und den Hydrochinondikohlensäurediäthylester darstellen dürften.

Einwirkung von Anilin auf Hydrochinoncarbonat.

Während beim Brenzcatechincarbonat die Reaktion mit Anilin schon nach kurzem, beim Resorcincarbonat nach $^1/_2$stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade eintritt, kann man das Hydrochinoncarbonat selbst mit einem Überschuss von Anilin erhitzen, ohne dass eine nennenswerte Einwirkung zu konstatieren wäre.

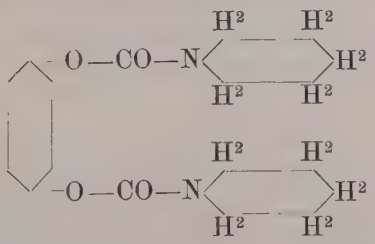
2 g Carbonat wurden z. B. mit 3 g Anilin 36 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die Masse dann nacheinander mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge behandelt. Während dabei das Anilin in die salzsaure Lösung geht, wird das Carbonat fast vollständig unverändert wiedergewonnen; es enthält nur eine kleine Menge Carbanilid, welches man durch Auskochen der Masse mit Alkohol vom Carbonat trennen kann. Macht man die salzsaure Lösung alkalisch, so kann man daraus durch Ausäthern über 2 g Anilin wiedergewinnen, die demnach nicht in Reaktion getreten sind.

Auch bei höherer Temperatur wirkt das Anilin nur schwierig auf Hydrochinoncarbonat ein. Erst bei 170° tritt eine prompte Zersetzung des Carbonats ein, wobei fast quantitativ Carbanilid erhalten wird. Kocht man das Produkt mit absolutem Alkohol aus, so geht dasselbe in Lösung und kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 237° aus.

Einwirkung von Piperidin auf Hydrochinoncarbonat.

Trägt man zu 4 g Hydrochinoncarbonat 2,5 g, zwecks besserer Verteilung mit Benzol verdünntes Piperidin, ein und erwärmt ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade, so entsteht eine dunkle, schmutzigbraune Masse, welche man mit Benzol auskocht. Die Benzollösung wird dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um etwa vorhandenes überschüssiges Piperidin zu entfernen und darauf im Exsiccator eingeengt, wobei eine Kristallmasse zurückbleibt, die zwei neue Substanzen enthält.

Von diesen ist eine in Alkali leicht löslich und entspricht in ihrem Verhalten dem Brenzcatechin, bezw. Resorcinkohlensäurepiperidid, die andere ist in Alkali vollkommen unlöslich. Sie schmilzt bei 235° und ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Aus viel Essigäther scheidet sie sich in kleinen weissen, tafelförmigen Kriställchen ab. Die Unlöslichkeit in Alkali lässt darauf schliessen, dass das Hydrochinondikohlensäuredipideridid von der Formel

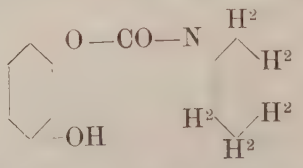


vorliegt.

Leider wurde die Verbindung nur in so kleinen Mengen erhalten, dass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte.

Der in Alkali lösliche Körper, das

Hydrochinonkohlensäurepiperidid



fällt aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als kristallinisches etwas rötlich gefärbtes Pulver aus. Dasselbe ist leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Alkohol, schwerer in Äther, Benzol, unlöslich in Ligroin.

In konzentriertem Alkali ist der Körper unlöslich, wohl infolge der Bildung des Alkalisalzes. Zum Umkristallisieren eignen sich am besten Alkohol oder Äther, dem man einige Tropfen Essigäther hinzufügt. Aus diesen Lösungen scheidet es sich beim langsamen Verdunsten in warzenförmigen Aggregaten ab vom Schmelzpunkt 137°.

Im Vacuum lässt sich die Substanz bei 270° fast unzersetzt destillieren.

In Lösungen, besonders in alkoholischer, ist sie unbeständig und färbt sich darin an der Luft rot.

0,12 g Substanz gaben 0,2855 g Kohlensäure und 0,0776 g Wasser.

0,1778 g Substanz gaben 10,6 ccm Stickstoff bei 20° und 178 mm Druck.

Berechnet für $C^{12}H^{15}NO^3$:		Gefunden:
C	65,15 %	64,88 %
H	6,79	7,18
N	6,33	6,43

Durch Kochen von Hydrochinoncarbonat in einer alkohlischen Lösung von Piperidin wird kein Hydrochinonkohlensäurederivat erhalten, wie aus Brenzcatechincarbonat Brenzcatechinkohlensäurepiperidid, sondern es lässt sich aus der Reaktionsmasse ein dunkelroter Körper isolieren, der seine Entstehung einem wahrscheinlich durch den Luftsauerstoff bewirkten Oxydationsvorgange verdankt. So gibt z. B. das aus Phosgen in Toluollösung und Hydrochinonalkali dargestellte, etwas chlorhaltige, Carbonat mit Piperidin in alkoholischer Lösung $^1/_2$ Stunde gekocht, eine weinrote Flüssigkeit, aus welcher sich

nach dem Erkalten dunkle metallglänzende Nadeln des Dipiperylbenzochinons (Sp. 178°) abscheiden. Der Luftsauerstoff wirkt also hier wie bei der Bildung des Dipiperylbenzochinons nach Lachowitz[1]) aus einer alkoholischen Lösung von Hydrochinon und Piperidin auf offenbar aus dem Hydrochinoncarbonat zuvor abgespaltenes Hydrochinon.

Einwirkung von Hydrazin auf Hydrochinoncarbonat.

Zu 5 g zu besserer Verteilung in Benzol suspendiertem Carbonat fügt man eine alkoholische Lösung von 2 g Hydrazinhydrat hinzu, erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade und zieht das rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt mit viel Alkohol aus, wobei etwa nicht in Reaktion getretenes Carbonat ungelöst bleibt. Aus dem alkoholischen Filtrate scheidet sich in guter Ausbeute ein kristallinisches weisses Pulver ab, welches bei 168° schmilzt und in Sprit, Wasser und Alkalien leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich ist. Die wässrig alkoholische Lösung desselben gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd ein schwach gelblich gefärbtes Kondensationsprodukt.

0,1318 g Substanz gaben 0,2426 g Kohlensäure und 0,0563 g Wasser.

0,1497 g Substanz gaben 22,4 ccm Stickstoff bei 17° und 722 mm Druck.

Berechnet für $C^7H^8N^2O^3$:	Gefunden:
C 50,00 %	50,20 %
H 4,70	4,66
N 16,66	16,48

1) M. 9, 508.